ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRUHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-TÜBINGEN, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

111. BAND, 3./4. HEFT

MIT 10 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 5. August 1924

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Über den Einfluss intensiver Trocknung auf innere Umsetzungen. II.

Von

A. Smits.

(Eingegangen am 1. 4. 24.)

In einer früheren Mitteilung 1922[1]) wies ich auf das wichtige Resultat hin, welches Baker 1912 erhielt, wenn er seine intensive Trocknungsmethode auf Flüssigkeiten übertrug[2]). Ich teilte mit, dass er fand, dass die Siedepunkte des Stickstoffoxyds und des Stickstofftrioxyds, durch intensive Trocknung, Erhöhungen von mehr als 40° erfuhren; und ich gab bei dieser Gelegenheit eine Erklärung dieses Verhaltens.

Ich schloss, dass die inneren Umsetzungen zwischen den verschiedenen Molekülarten in einer Phase eines unären Systems bei intensiver Trocknung wahrscheinlich vollkommen zum Stillstand gebracht werden können, so dass durch intensive Trocknung aus einem unären System ein Pseudosystem oder Mischung erhalten wird, dessen Bestandteile (Pseudokomponente) z. B. durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können, indem eine einfache partielle Destillation, im allgemeinen natürlich, schon ein Destillat mit einem niedrigeren und einen Rest mit einem höheren Siedepunkt als derjenige der ursprünglichen Flüssigkeit geben wird.

Ich nahm also an, dass bei dem Prozess der intensiven Trocknung das bestehende innere Gleichgewicht fixiert wird oder fest friert. Ich erwog wohl die Möglichkeit einer Fixierung mit einer Änderung des inneren Gleichgewichts, weil es dann leichter zu erklären war, dass Baker solche grossen Siedepunktserhöhungen fand. Damals meinte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 477 (1922).
[2]) Trans. Journ. Chem. Soc. **51**, 2339 (1912).

ich aber eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts kaum annehmen zu können, und ich erklärte denn auch die Beobachtung dieser grossen Siedepunktserhöhungen durch die Annahme, dass bei den Versuchen Bakers, während der Erhitzung bis zu dem Siedepunkt, schon eine Fraktionierung stattgefunden hatte, und dass also die bei den intensiv getrockneten Flüssigkeiten erhaltenen Siedepunkte sich auf Flüssigkeiten beziehen, welche während der Erhitzung bis zur Siedetemperatur schon zum Teil verdampft waren.

Als Baker[1]) etwas später, doch in demselben Jahr (1922) eine höchst interessante Fortsetzung seiner Experimente mit zehn Flüssigkeiten von sehr verschiedener Natur und auch mit festen Stoffen publizierte, wobei sich herausstellte, dass das Resultat der intensiven Trocknung, Siedepunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung, Zunahme der Oberflächenspannung und Erhöhung des Schmelzpunktes war, habe ich in der englischen Ausgabe meines Buches „The Theory of Allotropy" S. 316 (1922) ein Kapitel den Experimenten Bakers gewidmet. In diesem Kapitel habe ich die Resultate Bakers eingehender besprochen und dargetan, dass in der schon von mir gegebenen Erklärung der „Möglichkeit" Raum gelassen werden muss, dass bei dem intensiven Trocknungsprozess das innere Gleichgewicht durch ungleiche Verzögerung der entgegengesetzten Reaktionen erst verschoben und danach fixiert wird, dass aber neue Experimente werden entscheiden müssen, ob meine Erklärung in der ursprünglichen Form genügt, oder ob die spätere erweiterte Form den Vorzug verdient.

Die Frage, was sich eigentlich bei dem Trocknungsprozess abspielt, ist so wichtig, dass wir diese noch etwas näher betrachten wollen.

Eine Substanz so stark zu trocknen, dass sie das Verhalten zeigt, welches zuerst von Baker entdeckt wurde, ist sehr schwierig. Es scheint, dass die Entziehung der letzten Spuren Wassers notwendig ist zum Auftreten des Effekts und eben diese so weit fortgesetzte Trocknung ist selbst bei Benutzung des reinsten und aktivsten P_2O_5 ein langsam verlaufender Prozess und erfordert daher auch ungewöhnlich lange Zeit. Wasser haben wir schon oft als Katalysator kennen gelernt und es ist möglich, dass es in den Fällen, wo es sich nicht um die Wirkung äusserst geringer Quantitäten Wassers handelt, dieser Stoff sich wirklich wie ein idealer Katalysator verhält, d. h. die Lage des Gleichgewichts nicht im geringsten beeinflusst. Wenn es sich aber,

[1]) Trans. Chem. Soc. **121**, 568 (1922).

wie bei dem Einfluss der intensiven Trocknung, um die Wirkung extrem kleiner Quantitäten handelt, welche einem System im allgemeinen sehr schwierig entzogen werden können, dann scheint es möglich, dass die Wirkung dieser extrem kleinen Konzentrationen auch das Gleichgewicht beeinflusst. Aus den Versuchen Bakers lässt sich schliessen, dass bei intensiver Trocknung die inneren Umsetzungen zum Stillstand kommen, und nun ist also die Frage: tritt dieser Zustand ein, ohne dass zuvor eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts stattgefunden hat? Betrachtet man die Sache kinetisch und gibt man die innere reversibele Umsetzung zwischen zwei verschiedenen Molekülen an durch

$$\alpha \rightleftarrows \beta,$$

so würde man bei der intensiven Trocknung nur eine Fixierung des inneren Gleichgewichts bekommen, wenn die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen bis zu dem höchsten Trocknungsgrad in vollkommen gleichem Masse abnähmen.

Wenn aber bei der intensiven Trocknung die Geschwindigkeit der Reaktion von rechts nach links stärker abnimmt und also eher zum Stillstand kommt als die Reaktion von links nach rechts, so wird das innere Gleichgewicht erst eine Verschiebung nach der β-Seite erfahren und darauf zum Stillstand kommen oder fixiert werden.

Betrachten wir jetzt die Sache thermodynamisch, so lässt sich bekanntlich schliessen, dass der erste Fall, eine reine Fixierung des bestehenden inneren Gleichgewichts, auftreten kann, wenn es keinerlei Arbeit kostet, den Katalysator bis zu den letzten Spuren fort zu schaffen. Praktisch wird man also dieses Resultat erhalten, wenn diese Arbeit vernachlässigt werden kann.

Für den zweiten Fall, eine Fixierung, nachdem das innere Gleichgewicht eine Verschiebung erfahren hat, fordert die Thermodynamik, dass das Fortschaffen der letzten Spuren Wassers einen nicht vernachlässigbaren und mit der Grösse der Verschiebung wachsenden Aufwand an Arbeit kostet.

Ohne meine Erklärung in der ursprünglichen Form, welche sich auf die Annahme einer Fixierung des bestehenden inneren Gleichgewichts stützt, fallen zu lassen, habe ich in der englischen und französischen Ausgabe meines Buches ausdrücklich betont, dass meiner Ansicht nach der zweite Fall auch vorkommen wird, und dass es nicht ausgeschlossen ist, dass der Grenzfall gefunden werden wird, wobei also die Verschiebung total ist, und nach intensiver Trocknung nur eine der Pseudokomponenten in reinem Zustande auftritt.

Leider lässt sich aus den Versuchen Bakers nicht mit Bestimmtheit schliessen, zu welchem Fall die von ihm gefundenen Erscheinungen gehören.

Ich wies schon darauf hin, dass unter Annahme einer Fixierung eine kleine Erhöhung des Siedepunktes hatte erklärt werden können durch den Umstand, dass die Trocknungstemperatur 18°, im allgemeinen viel niedriger war als die Siedepunkttemperatur. — Wenn z. B. bei unärem Verhalten, also im feuchten Zustande, die Konzentration der α-Molekülart (α-Pseudokomponente), mit dem niedrigsten Siedepunkt, mit steigender Temperatur zunimmt, so wird, wenn die inneren Umsetzungen durch intensive Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur zum Stillstand gekommen sind und auch bei Erhitzung bis zum Siedepunkt nicht mehr auftreten, die siedende Flüssigkeit jetzt mehr von der höher siedenden β-Molekülart (β-Pseudokomponente) enthalten und dadurch einen etwas höheren Siedepunkt zeigen als die feuchte unäre Flüssigkeit.

Die von Baker erhaltenen Siedepunkterhöhungen von 14° bis 62° sind jedoch so gross, dass man mit Sicherheit sagen kann, dass noch andere Einflüsse wirksam sein müssen. Entweder hat, wie ich schon betonte, bei der Erhitzung bis zum Siedepunkte eine sehr merkbare Fraktionierung stattgefunden, oder es hat sich der zweite Fall abgespielt, nämlich das innere Gleichgewicht ist zuerst nach der Seite der höher siedenden Pseudokomponente verschoben und ist darauf fixiert. — Es leuchtet ein, dass natürlich auch in diesem Fall die beobachtete Siedepunktserhöhung vergrössert sein kann durch die Verdampfung, welche der Siedeerscheinung vorangegangen ist.

Im Falle der Schmelzpunkterhöhung des Schwefels und des Jods erachtete ich es eher möglich, dass diese viel kleineren Erhöhungen durch die Verschiebung des inneren Gleichgewichts mit der Temperatur erklärt werden können; wie ich aber schon betonte, aus den Versuchen Bakers ist noch nicht zu schliessen, ob der Fixierung eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts vorangeht. Doch kann die Frage, wie ich schon angab, leicht scharf beantwortet werden.

Wenn der Dampfdruck sich bei der Temperatur der intensiven Trocknung ändert bevor der geringste Teil der Flüssigkeit abdestilliert ist, so beweist dieses, dass das innere Gleichgewicht verschoben ist. Wenn aber der Dampfdruck bei der intensiven Trocknung konstant bleibt und eine Änderung erst auftritt, wenn ein Teil der Flüssigkeit abdestilliert ist, dann hat bei der intensiven Trocknung nur eine Fixierung des inneren Gleichgewichts stattgefunden.

Das Studium mittels der Bestimmung des Siedepunktes kann ebenso eine Entscheidung geben. Wenn nämlich die intensiv getrocknete Flüssigkeit in einem Gefäss mit möglichst kleinem Dampfvolum, an einem Rückflusskühler siedet und es zeigt sich, dass der Siedepunkt sich geändert hat, dann lässt sich für den Fall, dass die Trocknungstemperatur nicht stark von der Siedetemperatur abweicht, und die Siedepunktänderung nicht sehr klein ist, schliessen, dass bei der intensiven Trocknung das innere Gleichgewicht verschoben ist. Ist die Siedepunktänderung dagegen klein und die Differenz zwischen Trocknungs- und Siedepunkt gross, so wurde die kleine Siedepunktänderung auch durch die Fixierung des inneren Gleichgewichts bei der Trocknungstemperatur verursacht sein können. Zur Entscheidung dieser Frage hat also die Dampfdruckbestimmung bei der Trocknungstemperatur oder natürlich die Siedepunktbestimmung unter vermindertem Druck, so dass die Siedetemperatur dicht bei der Trocknungstemperatur liegt, den Vorzug. Zeigt der Siedepunkt der intensiv getrockneten Flüssigkeit aber keine Änderung, tritt jedoch eine Änderung auf, wenn ein Teil der Flüssigkeit abdestilliert ist, dann kann man mit Bestimmtheit sagen, dass das innere Gleichgewicht bei der intensiven Trocknung lediglich fixiert worden ist.

Dies alles ist schon ausführlich in der englischen Ausgabe meines Buches (1922) auseinander gesetzt, während wie gesagt, die Erklärung von Bakers Resultaten in der ursprünglichen Form 1921 veröffentlicht wurde. In dieser Hinsicht ist es bemerkenswert, dass G. N. Lewis[1]), ohne wie es scheint mit meiner Arbeit bekannt zu sein, am Ende des vorigen Jahres in einer Abhandlung „Extremely Dry Liquids" eine Erklärung gab, welche vollkommen mit meiner Erklärung in der ursprünglichen Form (1921) übereinstimmt, indem seine übrigen Bemerkungen schon in meinem Buche (1922) ausführlich diskutiert waren.

G. N. Lewis gelangte aber nicht zu der erweiterten Erklärung, weil er meinte, die Möglichkeit einer Verschiebung des inneren Gleichgewichts ausschliessen zu müssen.

Wie oben mitgeteilt wurde, habe ich aber 1922 dargetan, dass vom thermodynamischen Standpunkte aus betrachtet, eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts bei der intensiven Trocknung möglich ist und dass dieses meiner Ansicht nach auch vorkommen wird.

Im Anschluss hieran habe ich 1923[2]) eine Erklärung gegeben von dem von Dixon und Baker gefundenen Einfluss der intensiven Trock-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2836 (1923).

[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. **32**, 345 (1923).

nung auf das Reaktionsvermögen verschiedener Stoffe. Diese Erklärung ist sehr einfach; wir haben nämlich dazu nur die Prinzipien der Theorie der Allotropie anzuwenden, und also anzunehmen, dass jede Phase obengenannter Stoffe mindestens zwei verschiedene Molekülarten enthält, welche bei unärem Verhalten miteinander in innerem Gleichgewicht sein können und nun die Annahme hinzuzufügen, dass mindestens eine dieser Molekülarten chemisch inaktiv ist.

Um die Sache möglichst einfach zu halten, können wir annehmen, dass nur zwei Molekülarten existieren, von welcher eine aktiv und die andere inaktiv ist.

Geben wir nun z. B. diese Molekülarten an mit α und β, so würde sich also in jeder Phase, bei unärem Verhalten, folgendes Gleichgewicht einstellen

$$\alpha \rightleftarrows \beta.$$

Meine Annahme ist nun diese, dass in diesem Falle die Verschiebung des inneren Gleichgewichts, welche ich bei der intensiven Trocknung möglich erachte, hier vollständig nach der inaktiven Seite stattfindet, so dass das Gas schliesslich nur inaktive Molekülarten enthält.

Ich will hier nicht unterlassen, daran zu erinnern, dass ich schon früher ausdrücklich betonte, dass der Ausdruck „verschiedene Molekülarten" möglichst breit aufzufassen sei, so dass darunter zu verstehen sind nicht nur isomere und polymere Moleküle, sondern auch die elektrisch geladenen Dissoziationsprodukte, Ionen + Elektronen und es ist evident, dass in vielen Fällen der Unterschied zwischen den verschiedenen Molekülarten seinen Sitz in einem Unterschied des Atombaues haben wird.

Es sind eben die neueren Betrachtungen bezüglich des Atombaues, welche zeigen, dass zwischen den verschiedenen Atomen sehr feine Unterschiede möglich sind, welche z. B. mit einer Änderung in der Quantenzahl der Valenzelektronenbahnen zusammenhängen und die Existenz von Molekülarten mit feineren Differenzen veranlassen, als zwischen den gewöhnlichen Isomeren angenommen wird. Trotzdem sind natürlich auch diese verschiedenen Molekülarten bei einer breiten Auffassung des Isomeriebegriffes zu dieser Kategorie zu rechnen.

Als ich vor einigen Tagen die neuesten Publikationen von Alfred Coehn c. s.[1]) las, bemerkte ich, dass ihre Resultate meine Betrachtung bezüglich der Möglichkeit einer Verschiebung des inneren Gleichgewichts bei intensiver Trocknung stützen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 696 (1923).

Die Gleichgewichte, welche Coehn c. s. studierten, waren zwar keine inneren Gleichgewichte, sondern Gleichgewichte zwischen verschiedenen Stoffen, aber das wichtigste hier ist, dass das photochemische Gleichgewicht in intensiv getrocknetem und in feuchtem Zustande eine verschiedene Lage hat.

Coehn fand nämlich, dass das Gleichgewicht

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$$

im feuchten Zustande bei Belichtung mit der Quarzlampe bei 99·6 % HCl liegt. Die intensiv getrocknete Mischung von H_2 und Cl_2 zeigte im ultraviolettem Licht der Quarzlampe eine quantitative Vereinigung, während trockene Salzsäure im ultravioletten Licht sich nicht merkbar zersetzt. Hieraus folgt, dass das Salzsäuregleichgewicht im intensiv getrockneten Zustande in ultraviolettem Licht bei 100 % HCl liegt.

Wir wollen nun einen Augenblick annehmen, dass das photochemische Gleichgewicht sich bei der Trocknungstemperatur eingestellt hat, und dann untersuchen, welcher Schluss sich in diesem Falle aus obengenannten Resultate würde ziehen lassen.

Voraus sei bemerkt, dass die Versuche Coehns auch schon zeigten, dass bei grösserem Trocknungsgrad eine Strahlung mit grösserer Frequenz erforderlich ist um eine photochemische Beeinflussung zu erhalten.

Wenden wir eine Strahlung mit einem ν an, welche von dem getrockneten System aufgenommen wird, so wird diese, wie das Experiment bestätigt, auch von dem feuchten System aufgenommen werden.

Bei dieser Aufnahme von Strahlung von demselben ν-Wert geht das feuchte thermische Gleichgewicht unter Verschiebung über in ein feuchtes photothermisches Gleichgewicht und so geht auch das trockene thermische Gleichgewicht ebenfalls unter Verschiebung über in ein trockenes photothermisches Gleichgewicht.

Nennen wir die Gleichgewichtskonstante des unbelichteten feuchten Systems K_f und diejenige des belichteten feuchten Systems K_{f_b}, so gilt, wenn T_s die Temperatur der Strahlung mit dem Frequenz ν ist

$$\ln \frac{K_f}{K_{f_b}} = \frac{Nh\nu}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right).$$

Nennen wir weiter die Gleichgewichtskonstante des unbelichteten trockenen Systems K_t und diejenige des belichteten trockenen Systems $K_{t \cdot b}$, so gilt wieder

$$\ln \frac{K_t}{K_{t \cdot b}} = \frac{Nh\nu}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right),$$

so dass

$$\ln \frac{K_f}{K_t} = \ln \frac{K_{f \cdot b}}{K_{t \cdot b}},$$

oder in Worten: zeigt das photothermische Gleichgewicht des getrockneten Systems bei der Trocknungstemperatur eine andere Lage als das photothermische Gleichgewicht des feuchten Systems, so lässt sich hieraus schliessen, dass das thermische Gleichgewicht durch die intensive Trocknung verschoben ist.

Wenn aber, wie es in Wirklichkeit der Fall war, die Temperatur, bei der das photochemische Gleichgewicht sich einstellt, nicht die Trocknungstemperatur ist, sondern bedeutend höher liegt, 150°, so kann man fragen, ob es auch noch möglich ist, dass die Verschiedenheit in der Lage des photothermischen feuchten und trocknen Gleichgewichts darin vielleicht ihren Grund haben kann, dass der trockne photothermische Gleichgewichtszustand sich einstellte durch Belichtung, bei 150°, einem Zustand, welcher bei 18° ein Gleichgewichtszustand war, aber bei dieser Temperatur durch die intensive Trocknung fixiert wurde?

Das feuchte thermische Gleichgewicht ist bei 150° ein wenig nach der Seite der Dissoziationsprodukte verschoben, indem das trockne System bei 150° noch die Gleichgewichtslage besitzt, welche mit 18° übereinstimmt.

Meiner Ansicht nach kann die Frage kurz beantwortet werden. Wenn der Zustand der verschiedenen Moleküle durch intensive Trocknung nicht geändert würde, und es stellte sich bei Belichtung ein photochemisches Gleichgewicht ein, so würde die Lage dieses Gleichgewichts natürlich unabhängig davon sein, ob das System anfänglich in thermischem Gleichgewicht war oder nicht. — Die Fixierung des Gleichgewichts, ohne Änderung des Molekularzustandes der reagierenden Bestandteile, kann also die gefundenen Erscheinungen nicht verursachen.

Die verschiedene Lage des photochemischen Gleichgewichts deutet also auf eine Verschiedenheit des Molekularzustandes zwischen dem feuchten System von 150° und dem bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten und nachher auf 150° erhitzten System, welches sich in einer verschiedenen Empfindlichkeit dem Lichte gegenüber zeigt. Nun würde man annehmen können, dass alle Moleküle jedes Bestandteiles durch Trocknung vollständig in einen anderen Zustand mit anderen molekularen thermodynamischen Potentialen übergegangen sind; plau-

sibler ist jedoch die Annahme, dass bei der intensiven Trocknung der Gase dieselben Erscheinungen auftreten wie bei der intensiven Trocknung von Flüssigkeiten, nämlich entweder eine Fixierung ohne Änderung des inneren Gleichgewichts oder eine Fixierung mit Änderung des inneren Gleichgewichts.

Wir setzen dann voraus, dass im feuchten System schon verschiedene Molekularzustände α und β der reagierenden Bestandteile existieren, und nun ist es möglich, dass ein oder mehrere dieser inneren Gleichgewichte, welche diese verschiedenen Molekularzustände desselben Stoffes veranlassen, bei der intensiven Trocknung fixiert werden. Im feuchten System haben dann diese inneren Gleichgewichte sich, im Falle der Salzsäure von 18° bis zu 150°, mit der Temperatur ändern können, indem diese Änderungen in dem bei 18° getrockneten System nicht haben stattfinden können. So ist dann eine Verschiedenheit in dem Molekularzustande einer oder mehrerer Bestandteile der beiden Systeme bei 150° entstanden, welche eine verschiedene Lage des photochemischen Gleichgewichts zur Folge haben wird, wenn man nämlich annimmt, dass die verschiedenen Molekularzustände eine verschiedene Empfindlichkeit dem Licht gegenüber besitzen.

Wenn aber die photochemischen Gleichgewichte sich bei der Trocknungstemperatur eingestellt hatten, so wäre diese Möglichkeit ausgeschlossen gewesen und wäre nur die zweite Möglichkeit einer Fixierung mit Änderung des inneren Gleichgewichts, einer oder mehrerer Bestandteile, die plausible Erklärung.

Leider sind diese Versuche noch nicht ausgeführt, so dass ein Schluss noch nicht mit Sicherheit gezogen werden kann. Ich erachte es aber als höchstwahrscheinlich, dass, wenn die Temperatur bei dem Trocknungsprozess und bei der Einstellung des photochemischen Gleichgewichts dieselbe gewesen wäre, auch in diesem Fall die Lage des photochemischen Gleichgewichts im trocknen und im feuchten System verschieden würde gefunden sein, so dass mein Eindruck ist, dass eine Bestimmung des photochemischen Gleichgewichts bei der Trocknungstemperatur zu dem Resultat führen wird, dass in diesem Fall die intensive Trocknung eine Fixierung, mit Änderung einer oder mehrerer inneren Gleichgewichte, veranlasst.

Wenn dem so ist, so bleibt die augenblicklich noch unbeantwortete Frage, wie und auf welche Weise so geringe Quantitäten Wassers die thermodynamischen Eigenschaften so stark ändern können. — Denkt man sich nämlich das trockene System im Gleichgewicht und darauf eine unendlich kleine Menge Wasserdampf zugeführt, so würde man

sich die Einstellung des feuchten Gleichgewichts (V und T konstant) im folgenden Prozesse gespaltet denken können. Erstens in die Konzentrationenänderung bis zu den neuen Gleichgewichtskonzentrationen, wobei die Moleküle der Gasmischung noch keine Änderung erfahren und zweitens in die Beeinflussung (Art Bindung) der Wasserdampfmolekeln.

Bei dem totalen von selbst verlaufenden Prozess wird die freie Energie abnehmen; bei dem ersten Prozess hat sie jedoch zugenommen, weil wir uns dann von dem Gleichgewicht entfernen, so dass die Abnahme der freien Energie bei der Reaktion der kleinen Anzahl Wassermoleküle, die Zunahme der freien Energie, der mit der Umwandlung einer viel grösseren Anzahl Moleküle verbundenen Konzentrationsänderung übertrifft.

Amsterdam, Labor. für Allgem. u. Anorg. Chemie der Universität.
März 1924.

Photochemische Studien. XVII.

Über die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff.

(Kritische Betrachtungen.)

Von

J. Plotnikow.

(Eingegangen am 6. 4. 24.)

Diese Reaktion war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Der Grund ist wohl darin zu suchen, dass sie einerseits stark lichtempfindlich und andererseits technisch leicht messbar ist. Die älteren Forschungen[1]) ergaben wenig Charakteristisches. Sie konstatierten, dass die Reaktion nur in Gegenwart von Sauerstoff vor sich ging, d. h. dass diese Reaktion eine typische Oxydationsreaktion ist. Im Jahre 1907 und 1908 veröffentlichte der Verfasser in dieser Zeitschrift zwei Abhandlungen, die manche wichtige Ergebnisse zeigten. So ist z. B. der Reaktionsverlauf bei konstanter Sauerstoffkonzentration streng monomolekular in bezug auf die Sauerstoffabnahme. Der Einfluss der J'- und $H^{\cdot}$-Konzentration ist komplizierter. Diese Reaktion verläuft, wie im Lichte, so auch im Dunkeln und die Eigenschaften der Lichtreaktion summieren sich aus den Eigenschaften der Dunkel- und der Lichtreaktion. An dieser Reaktion wurde zum ersten Male das Additionsgesetz von Plotnikow geprüft. Die beiden Reaktionen haben sich als sehr empfindlich gegen verschiedene katalytische Einflüsse gezeigt. Der Temperaturkoeffizient für die Lichtreaktion hat sich gleich 1·40 und für die Dunkelreaktion haben sich zwei Werte 2·07 und 2·66 ergeben. Diese Reaktion war gegen das blaue und violette Licht empfindlich, das von der reinen Reaktionslösung gar nicht merklich absorbiert wurde. Dieser Fortschritt gegenüber den älteren Untersuchungen wurde durch Anwendung verfeinerter Versuchsmethoden, wie des Licht-

---

[1]) Die Literaturzusammenstellung siehe Plotnikow, Lehrb. d. allgem. Photochemie, S. 394 (1920).

thermostatens usw. erzielt. Es hat sich aber zugleich gezeigt, dass die Reaktion einen komplizierten Mechanismus besitzt und weiterer gründlicher Erforschung bedarf, damit man diesen entziffern konnte. Aus diesem Grunde war auch der Versuch von Winther[1]) und Bodenstein[2]), eine quantentheoretische Deutung des Mechanismus zu geben, als zu verfrüht anzusehen. Es galt nämlich durch noch verfeinertere Methoden die Sache anzufassen und folgende Probleme zu lösen: 1. ist der Reaktionsmechanismus der Dunkelreaktion und der Lichtreaktion und ihre Temperaturkoeffizienten von den katalytischen Verunreinigungen abhängig und 2. warum erfolgt die Reaktion im sichtbaren Lichte, das vom Reaktionsgemisch nicht absorbiert wird? 3. Wie wirken die sich bildenden Reaktionsprodukte auf die beiden Reaktionen? 4. Wäre es nicht zweckmässiger, mit reinem HJ, als mit der Mischung von $KJ + HCl$ zu arbeiten? Alle diese Fragen wurden von mir im Jahre 1909 zum Arbeitsprogramm gemacht. Inzwischen war eine andere Arbeit über diesen Gegenstand erschienen. Schwezoff[3]) hat z. B. versucht, bei konstanter Sättigung mit Sauerstoff zu arbeiten, indem er den Sauerstoff einfach durch das Reaktionsgemisch durchleitete und das Gemisch im Tageslichte ohne irgendwelche Vorsichtsmassregel betreffs der Konstanz der Temperatur, des Lichtes belichtete. Entsprechend dieser primitiven Methode waren auch die Resultate. Im Jahre 1914 bis 1916 hat auf meine Anregung Strachow[4]) das oben aufgestellte Arbeitsprogramm zu verwirklichen begonnen, indem er in rechtwinkligen Reaktionsgefässen im Lichtthermostaten die Messungen vornahm. Zuerst war die Frage zu entscheiden, ob das sich bildende Jod einen Einfluss auf die Reaktion ausübt und was für einen. Es hat sich nun ergeben, dass bis zu einer bestimmten Konzentration das sich bildende Jod die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst; dann fällt schnell die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen kleineren Wert, der weiter sehr langsam abnimmt. Das konnte so erklärt werden, dass hier die Ionen J_3' und J_5' als photoaktive Komponenten auftreten und somit diese Reaktion eine autophotokatalytische ist. Weiter war zu ergründen, ob in ganz reinem Zustande, d. h. wenn absolut keine Spuren von freiem Jod vorhanden sind, die Reaktion in sichtbarem Lichte doch lichtempfindlich ist oder nicht. Mit anderen Worten, ob das Jod J' auch

---

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**, 92 (1912).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1913).

3) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 219 (1910).

4) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 824 (1916). Kurzer Auszug in Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 227 (1919).

als photoaktive Komponente in sichtbarem Lichte auftritt. Leider musste infolge der eintretenden politischen Wirren die Arbeit unterbrochen werden. Winther[1]) hat im Jahre 1920 diese Frage von derselben Seite angeschnitten und ist auch zu dem Resultat gekommen, dass der Vorgang ein autophotokatalytischer ist, ohne die Frage der Lichtempfindlichkeit der ganz jodfreien Lösungen zu berühren und die Arbeit von Strachow zu erwähnen. Im Jahre 1924[2]) hat er wieder eine Abhandlung veröffentlicht, in der er versucht, den inneren Mechanismus dieser Reaktion näher zu erfassen, leider aber mit sehr primitiven experimentellen Mitteln.

Er arbeitet nicht im Lichtthermostaten, so dass bei ihm die Temperaturschwankungen bis 3° vorkommen, was nicht mehr zeitgemäss ist. Ob die Ausgangsstoffe auf die Reinheit in bezug der katalytischen Verunreinigung geprüft worden waren, kann man aus der Arbeit nicht herauslesen und deshalb kann man auch nicht entscheiden, ob die grossen und unregelmässigen Schwankungen der Konstanten der Dunkelreaktion nur auf die schlechte Konstanz der Temperatur oder auch auf den variierenden Einfluss der katalytischen Verunreinigung zurückzuführen ist. Den Temperaturkoeffizienten für die Lichtreaktionen bestimmt er überhaupt nicht, erklärt trotzdem meinen Wert 1·40 für vollständig bedeutungslos. Das ist natürlich eine zu verfrühte Behauptung, denn dieser Wert wurde auch für eine Reihe anderer Reaktionen, die als photoaktive Komponente Jod, Brom und Chloratom enthalten, gefunden. So dass er einen besonderen photochemischen, für uns noch unbekannten Sinn zu haben scheint[3]). Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde von Winther bei konstanter Sättigung mit Sauerstoff gemessen, die er einfach durch Hindurchleiten des Sauerstoffs durch die Lösung erreichte. Diese primitive Methode hat bekanntlich sehr viele Mängel und wird heutzutage nur bei qualitativen Vorversuchen verwendet. Wir besitzen aber verschiedene gute Methoden zur Erreichung der konstanten Sättigung, darunter auch die Methode der Zerstäubung der Gase in den Flüssigkeiten, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem absorbierten Gasvolum quantitativ gemessen werden kann; auch entsprechende Lichtthermostate sind schon gebaut und befinden sich im Handel[4]). Bei dieser Methode fallen auch alle Schwierigkeiten der Titration weg, über die Winther so klagt und die er eliminiert zu haben glaubt.

---

[1]) Det Kgl. Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. II, Heft 2 und 3 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 236 (1924).
[3]) Siehe Plotnikow, Lehrb. d. allgem. Photochemie, S. 64 (1920).
[4]) Plotnikow, Lehrb. d. allgem. Photochemie, S. 124.

Nach meiner Erfahrung bei Anwendung geeignet präparierter Stärke und beim Titrieren beim Uviollicht ist die Titrationsmethode des Jods mit Thiosulfat gar nicht so schlecht, dass sie die bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach der logarithmischen Formel erster Ordnung verwendeten Verhältniswerte der Konzentrationen so entstellen könnte, dass der daraus berechnete Wert des Temperaturkoeffizienten ganz bedeutungslos wird. Wenn das der Fall wäre, so hätte sich keine so gute Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergeben. Es ist noch weiter sehr fraglich, ob seine Methode der vorherigen Neutralisation der Säure mit Natriumkarbonat in Gegenwart von Jod das Richtige trifft. Auch die Kurven, z. B. bei Fig. 7 oder die letzte bei Fig. 8 sind ganz willkürlich gezogen worden und bezeugen die unvollkommene technische Ausführung der Versuche. Andrerseits wird das, aus meinen nach Winther so entstellten Versuchen, abgeleitete und geprüfte Additionsgesetz auf guten Glauben angenommen und angewandt.

Der Versuch von Winther, den Lichtabsorptionsmechanismus theoretisch spekulativ zu erfassen, ist verfehlt. Die Frage nach der Verteilung der Lichtabsorption zwischen verschiedenen absorbierenden Komponenten gehört zu den schwierigsten Kapiteln der Photophysik, also auch der Photochemie. Bei zwei Komponenten und falls man die Absorption jeder Komponente einzeln messen kann, kann man auch die Verteilung der Lichtabsorption zwischen ihnen quantitativ erfassen[1]; mit mehreren Komponenten ist diese Frage auch theoretisch noch nicht gelöst. Und hier haben wir mit folgenden Komponenten: J', J_3', J_5', J_2 und vielleicht auch noch anderen zu tun; die Absorption von J_3' und J_5' können wir nicht einzeln messen und darum können wir heutzutage das Problem überhaupt noch nicht lösen. Das war auch der Grund, dass Strachow seine Versuche in dieser Richtung nicht weiter verfolgen konnte. Somit kann man den Schluss ziehen, dass nach dem Jahre 1916, wo die Arbeit von Strachow publiziert wurde, nichts wesentlich Neues in dieses Problem gebracht worden ist und die alten Ergebnisse wie zuvor in voller Kraft bestehen bleiben.

[1] Vgl. die Arbeit von Peskow, Jorn. d. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 918 (1915). Kurzer Auszug in Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 227 (1919) und S. 162, 182 d. Lehrb. d. allgemeinen Photochemie.

Zagreb-Agram, Physik.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule.

28. März 1924.

Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen.

Von

Friedrich Thiersch.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 24.)

Die vorliegende Arbeit wurde durch die experimentellen Untersuchungen des Herrn Heinrich Scholler über die Kinetik der Zelluloseverzuckerung durch verdünnte Säuren angeregt und durch wiederholten Gedankenaustausch auch theoretisch durch ihn gefördert. Herr Scholler beabsichtigte durch das Experiment den Zusammenhang zwischen der Bildung von Traubenzucker und der Entstehung huminartiger Zersetzungsprodukte im Verlauf der Zellulosehydrolyse quantitativ aufzuklären[1]) und ersuchte mich, die Kinetik zweier ineinandergreifenden monomolekularen Reaktionen (gekoppelte Reaktion) mathematisch zu erfassen. Während es sich nun im Laufe des Werdens der Arbeit herausstellte, dass das für 2 gekoppelte Reaktionen geltende Bildungsgesetz inzwischen in englischen Werken veröffentlicht worden ist[2]), scheint es in der chemischen Literatur Deutschlands noch nicht aufgetreten zu sein — und dies, obwohl sich zeigt, dass für die Radioaktivität das ganz analoge Zerfallsgesetz schon längst bekannt und sogar für n gekoppelte Reaktionen gefunden ist. Es mag daher angezeigt erscheinen, das Gesetz auch auf dem Gebiet der Chemie einzuführen, um so mehr als sich das Problem der Konstantenbestimmung natürlich in der Chemie anders gestaltet als in der Radioaktivität.

Der zeitliche Ablauf einer einzelnen chemischen monomolekularen Reaktion erfolgt bekanntlich nach einer Differentialgleichung, deren

[1]) Über die Kinetik der Zelluloseverzuckerung durch verdünnte Säuren. Diss. der Techn. Hochschule München 1923.

[2]) Lewis, A System of phys. chemistry I. London 1921.

Integration das Problem löst, die bis zu einer gewissen Zeit t gebildete Menge des Produktes zu berechnen: Aus einem Stoff A_0 bilde sich durch chemische Umsetzung ein Stoff A_1; ist dann a die ursprünglich vorhandene Gewichtsmenge an A_0, x_1 die bis zur Zeit t gebildete Menge an A_1, so wird die in einer sehr kleinen Zeitspanne Δt gebildete Menge Δx_1 an A_1 proportional zu dem zu dieser Zeit t noch vorhandenen Rest $a - x_1$ an A_0 sein, also $\Delta x_1 = \varkappa_1 (a - x_1) \Delta t$; der Grenzwert von $\varkappa_1$ für $\Delta t = 0$ wird als Geschwindigkeitskoeffizient des chemischen Prozesses bezeichnet und entspricht der Zerfallskonstante λ der radioaktiven Körper. In der Praxis wird freilich nicht immer der Grenzübergang $\Delta t = 0$ zu Ende geführt, sondern es genügt der üblichen Genauigkeit, die Konstante $\varkappa$ für einen kleinen Zeitbetrag $\Delta t = 1$ min (oder 1 sec) zu definieren. Nun hat man also die Differentialgleichung

$$\frac{dx_1}{dt} = \varkappa_1 (a - x_1), \tag{1}$$

die schon von Wilhelmy behandelt worden ist; die Integration ergibt sich sehr rasch: es folgt aus

$$\frac{dx_1}{a - x_1} = \varkappa_1 dt$$

sofort:

$$-\lg (a - x_1) = \varkappa_1 t + K \text{ oder } a - x_1 = c e^{-\varkappa_1 t},$$

wenn

$$c = e^{-K} \text{ ist;}$$

soll der Vorgang mit $t = 0$ beginnen, d. h. zur Zeit $t = 0$ noch kein Stoff A_1 erzeugt sein, so ist $c = a$ und die bis zur Zeit t gebildete Menge wird:

$$x_1 = a - a e^{-\varkappa_1 t}. \tag{2}$$

Soweit ist das Problem in den deutschen Lehrbüchern der theoretischen Chemie behandelt[1])

Nun setzt sich aber häufig Stoff A_1 durch eine anschliessende zweite Reaktion in einen dritten Stoff A_2 (oder zweites Erzeugnis) um, und es kommt darauf an, sowohl die bis zur Zeit t gebildete Menge an A_1 als auch an A_2 zu bestimmen, oft auch den günstigsten Augenblick für A_1 zu ermitteln, das Maximum an A_1, ehe er sich wieder durch Fortgang der zweiten Reaktion vermindert[2]).

---

[1]) Z. B. Nernst, Theor. Chemie. Stuttgart 1921. S. 631.

[2]) Näherungsweise gelöst von Rolfe und Defren, Journ. Amer. Chem. Soc. 1896, S. 859; vgl. auch Zitat und Referat in Wichelhaus, Stärkezucker, Leipzig 1913, S. 62 ff. sowie Muspratt.

Zwischen A_1 und A_2 besteht nun wieder eine entsprechende Differentialgleichung:

$$\frac{dx_2}{dt} = \varkappa_2(b - x_2), \tag{3}$$

mit einem neuen Geschwindigkeitskoeffizient $\varkappa_2$, während b die an A_1 momentan vorhandene Menge, also das in (2) gebildete x_1 bedeutet, so dass

$$\frac{dx_2}{dt} = \varkappa_2(x_1 - x_2) \text{ oder } \frac{dx_2}{dt} = \varkappa_2 r_1. \tag{3a}$$

Schliesslich ist nach der Zeit t an A_1 vorhanden die Restmenge

$$r_1 = x_1 - x_2. \tag{4}$$

Durch Einsetzen des Wertes von x_1 aus (2) an Stelle von b in (3) erhalten wir für das Ergebnis x_2 von 2 gekoppelten Reaktionen die Differentialgleichung

$$\frac{dx_2}{dt} = \varkappa_2[a(1 - e^{-\varkappa_1 t}) - x_2] \tag{5}$$

und nach ihrer Integration aus (4) die Ausbeute an A_1.

Die Differentialgleichung (5) ist nun glücklicherweise nicht nur leicht zu integrieren, sondern die auftretenden Quadraturen lassen sich sogar elementar ausführen. Es liegt nämlich eine Differentialgleichung 1. Ordnung vor von der Form:

$$\frac{dy}{dt} + P(y) \cdot y = Q(t),$$

deren Integral

$$y = Ce^{-Pt} + e^{-Pt} \cdot \int Q e^{Pt} dt$$

lautet; in unserem Fall ist einfach

$$P = \varkappa_2 \qquad Q = a\varkappa_2(1 - e^{-\varkappa_1 t}),$$

also

$$x_2 = Ce^{-\varkappa_2 t} + e^{-\varkappa_2 t} \int a\varkappa_2(1 - e^{-\varkappa_1 t}) e^{\varkappa_2 t} dt$$

$$= Ce^{-\varkappa_2 t} + e^{-\varkappa_2 t}\left[ae^{\varkappa_2 t} - a\frac{\varkappa_2}{\varkappa_2 - \varkappa_1} e^{(\varkappa_2 - \varkappa_1)t}\right];$$

$$x_2 = a + Ce^{-\varkappa_2 t} - a\frac{\varkappa_2}{\varkappa_2 - \varkappa_1} e^{-\varkappa_1 t}. \tag{6}$$

Soll der Prozess wieder zur Zeit $t = 0$ beginnen, also $t = 0$ auch $x_2 = 0$ liefern, so wird die Integrationskonstante $C = \frac{a\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}$ und wir erhalten nach kurzer Umformung:

$$x_2 = a - \frac{a}{\varkappa_2 - \varkappa_1}[\varkappa_2 e^{-\varkappa_1 t} - \varkappa_1 e^{-\varkappa_2 t}]. \tag{7}$$

Dies ist das Ergebnis an A_2, während wir für A_1 die Ausbeute $r_1 = x_1 - x_2$ erhalten und nach kleiner Rechnung das einfache schöne Ergebnis:

Ausbeute an A_1 bei 2 gekoppelten Reaktionen:

$$r_1 = \frac{a\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}[e^{-\varkappa_1 t} - e^{-\varkappa_2 t}]. \tag{8}$$

Es ist zu bemerken, dass zwar x_2 in $\varkappa_1\varkappa_2$ symmetrisch ist, nicht aber r_1, jedoch behält r_1 bei Vertauschung von $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sein Vorzeichen. Beide Grössen aber, x_2 und r_1, sind in dem Sinn nur vom Verhältnis $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ der beiden Geschwindigkeitskomponenten abhängig, als man bei n mal vergrösserten Werten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ nur bei t den $n$ten Teil zu nehmen braucht, um dieselben Ergebnisse x_2 und r_1 zu erhalten.

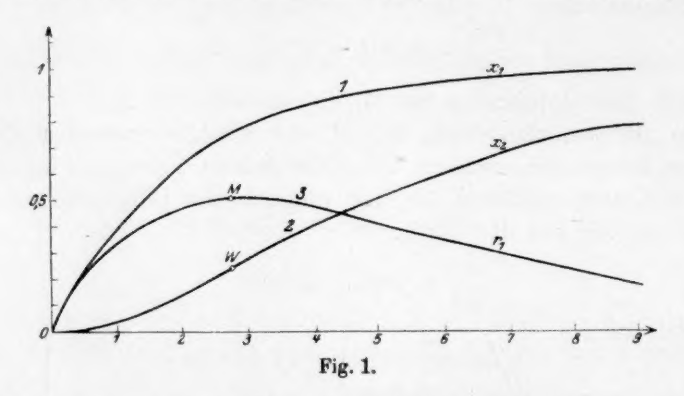


Fig. 1.

Der allgemeine Verlauf der gebildeten Funktionen x_1; x_2; r_1 lässt sich am besten graphisch anschaulich machen:

Kurve 1 ist die Bildungskurve für x_1 nach dem Gesetz der abfallenden Exponentialfunktion in Gleichung (2); 2 die „Zersetzungskurve“ für A_2 nach Gleichung (7) und 3 die Ausbeutekurve nach Gleichung (8). Die Figur ist gezeichnet für

$$\varkappa_1 = 0{\cdot}5 \qquad \varkappa_2 = 0{\cdot}25.$$

Man erkennt sofort das Wesentliche des Verlaufs der Reaktionen; die Bildungskurve 1 für A_1 steigt „monoton“, anfangs steil, dann immer flacher, weil immer weniger Muttersubstanz A_0 vorhanden ist, die „Zersetzungskurve“ 2 steigt auch monoton, aber anfangs ganz langsam, weil noch nicht viel Ausgangssubstanz A_1 zur Bildung von A_2 vorhanden ist, dann rascher und schliesslich wieder langsamer, weil nun

A_1 schon wieder abnimmt; die „Ausbeutekurve" 3 endlich hat ein Maximum, da bei weiterem Fortschreiten der Reaktionen sich die Menge in A_1 wieder aufzehrt. Der Wendepunkt von 2 erfolgt zur selben Zeit wie das Maximum von 3; da nach (3a) ist:

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} = \varkappa_2 \frac{d r_1}{dt}\,. \tag{9}$$

Bevor nun die für die Praxis wichtigen Fragen der Konstantenbestimmung und die Ermittelung des Maximums der Ausbeutekurve für A_1 behandelt werden, soll das Bildungsgesetz für eine beliebige Zahl n von Reaktionen abgeleitet werden.

Setzt sich zunächst A_2 durch eine dritte Reaktion mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa_3$ in Stoff A_3 um nach dem Gesetz

$$\frac{dx_3}{dt} = \varkappa_3 (x_2 - x_3) = \varkappa_3 r_2, \tag{10}$$

so ist hier wieder x_2 aus Gleichung (7) einzuführen, dann wird also

$$\frac{dx_3}{dt} = \varkappa_3 \left[a + \frac{a}{\varkappa_2 - \varkappa_1}(\varkappa_1 e^{-\varkappa_2 t} - \varkappa_2 e^{-\varkappa_1 t}) - x_3\right]$$

oder

$$\frac{dx_3}{dt} + \varkappa_3 x_3 = a\varkappa_3 + \frac{a\varkappa_3}{\varkappa_2 - \varkappa_1}(\varkappa_1 e^{-\varkappa_2 t} - \varkappa_2 e^{-\varkappa_1 t}) \tag{11}$$

und man erhält durch dieselben Methoden wie früher:

$$x_3 = a + Ce^{-\varkappa_3 t} + \frac{a\varkappa_1\varkappa_3}{(\varkappa_2 - \varkappa_1)(\varkappa_3 - \varkappa_2)} e^{-\varkappa_2 t} + \frac{a\varkappa_2\varkappa_3}{(\varkappa_1 - \varkappa_2)(\varkappa_3 - \varkappa_1)} e^{-\varkappa_1 t}$$

und, falls der Vorgang wieder mit $t = 0$ beginnen soll, wird

$$C = -\frac{a\varkappa_1\varkappa_2}{(\varkappa_1 - \varkappa_2)(\varkappa_1 - \varkappa_3)}$$

und hiermit

$$\left.\begin{aligned} x_3 = a - a\Bigg[&\frac{\varkappa_2\varkappa_3}{(\varkappa_2 - \varkappa_1)(\varkappa_3 - \varkappa_1)} e^{-\varkappa_1 t} + \frac{\varkappa_3\varkappa_1}{(\varkappa_3 - \varkappa_2)(\varkappa_1 - \varkappa_2)} e^{-\varkappa_2 t} \\ &+ \frac{\varkappa_1\varkappa_2}{(\varkappa_1 - \varkappa_3)(\varkappa_2 - \varkappa_3)} e^{-\varkappa_3 t}\Bigg]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Hier ist nun nicht nur vollständige Symmetrie in den $\varkappa$ vorhanden, sondern man ahnt auch schon, wie das allgemeine Gesetz gestaltet sein wird und wie darin die Koeffizienten gebaut sein werden. Zunächst bilden wir aber noch die „Ausbeute" an A_2 oder seine Restmenge $r_2 = x_2 - x_3$, man erhält:

$$\left.\begin{aligned} r_2 &= \frac{a\varkappa_1\varkappa_2}{(\varkappa_1-\varkappa_2)(\varkappa_2-\varkappa_3)(\varkappa_3-\varkappa_1)}\left[(\varkappa_3-\varkappa_2)e^{-\varkappa_1 t}\right.\\ &\quad\left.+(\varkappa_1-\varkappa_3)e^{-\varkappa_2 t}+(\varkappa_2-\varkappa_1)e^{-\varkappa_3 t}\right] \\ \text{oder}\quad r_2 &= a\varkappa_1\varkappa_2\left[\frac{e^{-\varkappa_1 t}}{(\varkappa_2-\varkappa_1)(\varkappa_3-\varkappa_1)}+\frac{e^{-\varkappa_2 t}}{(\varkappa_3-\varkappa_2)(\varkappa_1-\varkappa_2)}\right.\\ &\quad\left.+\frac{e^{-\varkappa_3 t}}{(\varkappa_1-\varkappa_3)(\varkappa_2-\varkappa_3)}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Dies r_2 ist nicht in allen 3 $\varkappa$ symmetrisch, sondern nur in den 2 ersten, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$; auch hier sind die erzeugten Mengen x_3 und r_2 nur abhängig von den Verhälinissen der $\varkappa$ in dem oben genannten Sinn. Übrigens wird bei Vertauschung der $\varkappa$ die Kurve r_2 nur proportional überhöht! (r_2 erhält einen Faktor.)

Da aus (10)

$$\frac{d^2x_3}{dt^2} = \varkappa_3\frac{dr_2}{dt}$$

folgt, fällt wieder der Wendepunkt der „Zersetzungskurve“ in A_3 zeitlich mit dem Maximum der „Ausbeutekurve“ in A_2 zusammen. Wesentlich ist ferner, dass von $n = 3$ an die Ausbeutekurve horizontal beginnt!

Die Fig. 2a, b, c, d (S. 182 und 183) sind alle gezeichnet für $n = 3$ (siehe Tabelle 1).

Nun wird man zu dem allgemeinen Fall der n gekoppelten Reaktionen nicht durch immer wieder neues Einsetzen der gewonnenen Integrale in die neue Differentialgleichung vorschreiten, sondern das Gesetz lässt sich schon durch Analogieschluss erkennen und dann

Tabelle 1.

Fig.	für				
	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	x_1	x_2
2a	0·5	0·2	0·4	$1-e^{-0{\cdot}5t}$	$1+\frac{1}{3}(2e^{-0{\cdot}5t}-5e^{-0{\cdot}2t})$
2b	0·4	0·5	0·2	$1-e^{-0{\cdot}4t}$	$1-(5e^{-0{\cdot}4t}-4e^{-0{\cdot}5t})$
2c	0·2	0·4	0·5	$1-e^{-0{\cdot}2t}$	$1-(2e^{-0{\cdot}2t}-e^{-0{\cdot}4t})$
2d	0·5	0·5	0·5	$1-e^{-0{\cdot}5t}$	$1-e^{-0{\cdot}5t}-0{\cdot}5te^{-0{\cdot}5t}$

rückwärts durch Differentiation und vollständige Induktion oder Schluss von n auf $n+1$ bestätigen.

Analogieschluss: Das Ergebnis des letzten Stoffes A_n ist gleich der Ausgangsmenge A_0, vermindert um eine Summe von Exponentialfunktionen $\alpha_i e^{-\varkappa_i t}$, wo jeder Koeffizient α_i einen Quotienten vorstellt, dessen Zähler das Produkt aller $\varkappa$ ausgenommen $\varkappa_i$ ist, während der Nenner das Produkt der Differenzen aller dieser $\varkappa$ gegen $\varkappa_i$ ist; also

$$x_n = a - a \sum_1^n {}_i \frac{\prod_\lambda'(\varkappa_\lambda)}{\prod_\lambda'(\varkappa_\lambda - \varkappa_i)} \cdot e^{-\varkappa_i t} = a - a \sum_1^n {}_i \alpha_i e^{-\varkappa_i t}, \tag{14}$$

wo in üblicher Weise der Akzent beim Produkt Π eben bedeutet, dass jener Faktor, wo $\lambda = i$ ist, ausfällt.

Ferner erhält man als „Ausbeute" des vorletzten Stoffes A_{n-1} eine Summe von Exponentialfunktionen, wo jeder Koeffizient β_i ein Quotient ist, dessen Zähler das Produkt aller $\varkappa_i$, bis zum $(n-1)$ten ist, also in allen β_i gleich lautet, während der Nenner mit dem von α_i übereinstimmt: also

$$r_{n-1} = a \cdot \prod_{\lambda\,1}^{n-1}(\varkappa_\lambda) \cdot \sum_1^n {}_i \frac{e^{-\varkappa_i t}}{\prod_{\lambda\,1}^{n}{}'(\varkappa_\lambda - \varkappa_i)} = a \cdot \sum \beta_i e^{-\varkappa_i t}; \tag{15}$$

man sieht nun hier sofort, dass

$$\frac{dx_n}{dt} = \varkappa_n \cdot r_{n-1}, \tag{16}$$

denn eben bei der Differentiation von x_n tritt aus dem Exponent noch der Faktor $\varkappa_i$ zum Produkt Π' und macht dieses zum vollständigen Produkt aller $\varkappa$; auf der rechten Seite von (16) aber gibt $\varkappa_n \prod_1^{n-1}$ ebenfalls $\prod_1^n \varkappa$.

Tabelle 1.

x_3	r_1	r_2
$-\left(\frac{8}{3}e^{-0.5t} + \frac{10}{3}e^{-0.2t} - 5e^{-0.4t}\right)$	$\frac{5}{3}(-e^{-0.5t} + e^{-0.2t})$	$10\left(\frac{1}{3}e^{-0.5t} + \frac{1}{6}e^{-0.2t} - \frac{1}{2}e^{-0.4t}\right)$
$+\left(5e^{-0.4t} - \frac{8}{3}e^{-0.5t} - \frac{10}{3}e^{-0.2t}\right.$	$4\,(e^{-0.4t} - e^{-0.5t})$	$10\left(-e^{-0.4t} + \frac{2}{3}e^{-0.5t} + \frac{1}{3}e^{-0.2t}\right)$
$-\left(\frac{10}{3}e^{-0.2t} - 5e^{-0.4t} + \frac{8}{3}e^{-0.5t}\right)$	$e^{-0.2t} - e^{-0.4t}$	$\frac{4}{3}e^{-0.2t} - 4e^{-0.4t} + \frac{8}{3}e^{-0.5t}$
$-(1 + 0.5t + 0.125t^2)e^{-0.5t}$	$0.5te^{-0.5t}$	$0.125t^2e^{-0.5t}$

Ist aber Differentialgleichung (16) erfüllt, so ergibt sich, da für $n = 2$ und 3 die jeweilige Grösse r richtig bestimmt ist, durch Schluss von n auf $n + 1$ die Richtigkeit der Gleichungen (14) und (15).

Die Koeffizienten α_i und β_i erfüllen die wichtigen Beziehungen

$$\Sigma\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_n = 1$$

$$\Sigma\beta = \beta_1 + \beta_2 + \ldots + \beta_n = 0,$$

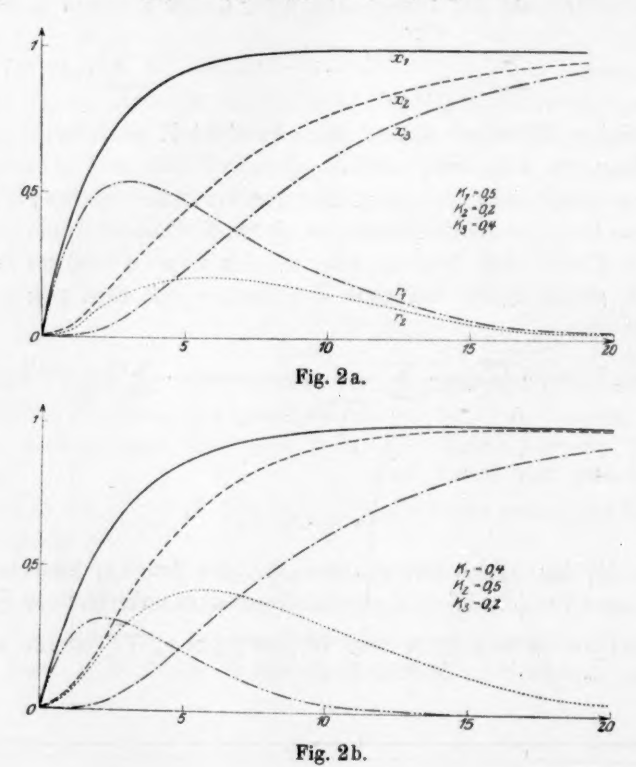


Fig. 2a.

Fig. 2b.

denn für $t = 0$ muss wieder $x_n = 0$ sein; $t = 0$ macht aber alle Exponentialfunktionen zu 1, also gibt (14) für

$$t = 0; \quad 0 = a - a\Sigma\alpha, \text{ d. h. } \Sigma\alpha = 1;$$

und (15)

$$0 = \Sigma\beta.$$

Übrigens verschwindet nicht nur die Summe der Koeffizienten von r_{n-1} und damit von $\frac{dx_n}{dt}$, sondern auch die aller Differentialquotienten von x_n bis zum $(n-1)$-ten, als Ausdruck dafür, dass für

$t = 0$ diese Differentialquotienten Null sind, oder dass wir sämtliche Reaktionen bei $t = 0$ beginnen liessen. Dagegen ergibt sich für den n-ten Differentialquotient

$$\left(\frac{d^n x_n}{dt}\right)_{t=0} = \alpha \cdot \prod_1^n \varkappa_i,$$

für $n > 2$ setzt also nicht nur die „Zersetzungskurve“ (14) im Anfangs-

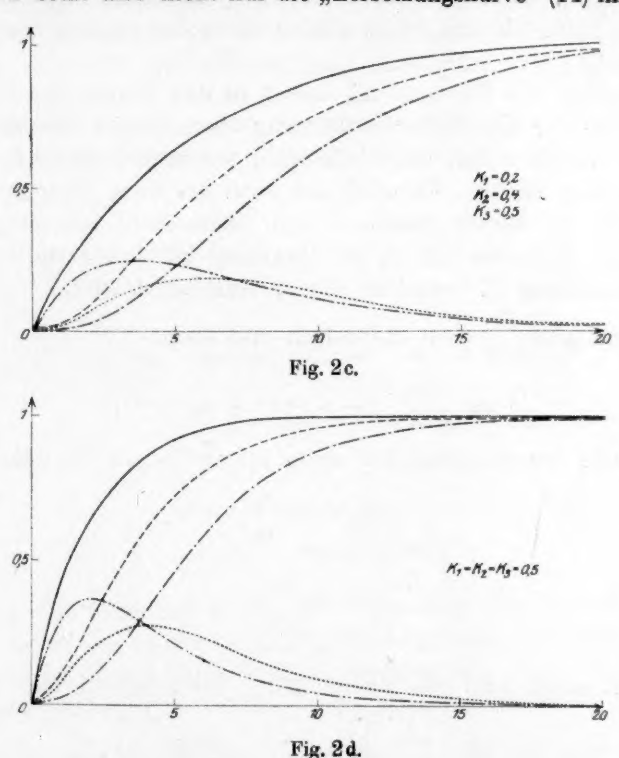


Fig. 2c.

Fig. 2d.

punkt horizontal an — und zwar diese mit „n-punktiger“ Berührung der t-Achse —, sondern auch die „Ausbeutekurve“ (15) mit $(n-1)$-facher Berührung.

Aus obigen Bemerkungen über die Symmetrie in den $\varkappa$ ergibt sich ferner noch:

Die bis zur Zeit t erzeugte Menge des letzten Stoffes A_n ist unabhängig gegenüber Vertauschungen der $\varkappa$, oder bleibt unverändert, wenn die einzelnen Reaktionen ihre Geschwindigkeitskoeffizienten vertauschen. Die bis zur Zeit t gewonnene Ausbeutemenge des Stoffes

A_{n-1} ist ebenso unveränderlich gegenüber Vertauschungen der ersten $n - 1$ Geschwindigkeitskoeffizienten.

Ferner wird bei sehr langer Zeit jene Reaktion sich besonders zur Geltung bringen, die den kleinsten Koeffizient hat; in der Summe der Exponentialfunktionen überwiegt eben der Posten $e^{-\varkappa_i t}$, selbst wenn er einen kleinen Faktor α_i besitzt, wenn nur genügend lange Zeit genommen wird. Für die Ausbeute r_{n-1} in A_{n-1} wird es sehr wesentlich sein, ob das letzte $\varkappa$ oder eines der vorhergehenden das kleinste ist[1]).

Nun gehen wir für den Fall $n = 2$ zu den Fragen der Maximalausbeute und der Konstantenbestimmung über, Fragen, die sich eben in diesem einzelnen Fall noch behandeln lassen und die für die Praxis eine Bedeutung haben. Es wird sich eben bei zwei gekoppelten Reaktionen häufig darum handeln, den Zeitmoment abzufangen, in welchem die Ausbeute von A_1 ein Maximum ist, bevor sie durch die weitere Zersetzung (2. Reaktion) wieder vermindert wird.

Man hat also $\frac{dr_1}{dt} = 0$ anzusetzen und findet

$$\frac{dr_1}{dt} = \frac{\alpha\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}\left[-\varkappa_1 e^{-\varkappa_1 t} + \varkappa_2 e^{-\varkappa_2 t}\right],$$

ein Ausdruck, der verschwindet, wenn $\varkappa_2 e^{-\varkappa_2 t} = \varkappa_1 e^{-\varkappa_1 t}$ oder wenn

$$e^{(\varkappa_1 - \varkappa_2)t} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2},$$

oder für

$$t_m = \frac{\ln\left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\right)}{\varkappa_1 - \varkappa_2} \tag{17}$$

und hiermit erhält man das Maximum r_{1m} der Ausbeute als

$$r_{1m} = \frac{\alpha\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}\left[\left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\right)^{\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}} - \left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\right)^{\frac{\varkappa_2}{\varkappa_2 - \varkappa_1}}\right]. \tag{18}$$

Dieser Ausdruck ist nur vom Verhältnis $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ der Konstanten abhängig; setzen wir $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \vartheta$, also

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1} = \frac{\vartheta}{1 - \vartheta}, \quad \frac{\varkappa_2}{\varkappa_2 - \varkappa_1} = \frac{1}{1 - \vartheta},$$

so wird nach kleiner Umformung

[1]) Vgl. in der Radioakt. die „Gleichgewichtsmengen".

$$r_{1m} = a \cdot \vartheta^{\frac{1}{1-\vartheta}}$$

wieder ein überraschend einfaches Ergebnis.

Mit den Werten $\varkappa_1 = 0{\cdot}5$, $\varkappa_2 = 0{\cdot}25$ erhält man beispielsweise

$$\vartheta = 2; \quad t_m = 2{\cdot}7726, \quad r_{1m} = \tfrac{1}{2} a. \quad \text{(Vgl. Fig. 1.)}$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten $\varkappa_1$ $\varkappa_2$ von Druck, Temperatur, Belichtung, Elektrisierung und anderen Umständen abhängig sein werden, ist wieder das Maximum von r_{1m} in seiner Abhängigkeit von ϑ zu ermitteln; nun erkennt man auch ohne Differentiation, dass r_{1m} wächst mit zunehmendem ϑ; denn dann wird in $\vartheta^{\frac{1}{1-\vartheta}}$ nicht nur die Basis, sondern auch der Exponent grösser (so lange $\vartheta < 1$ bleibt). Der

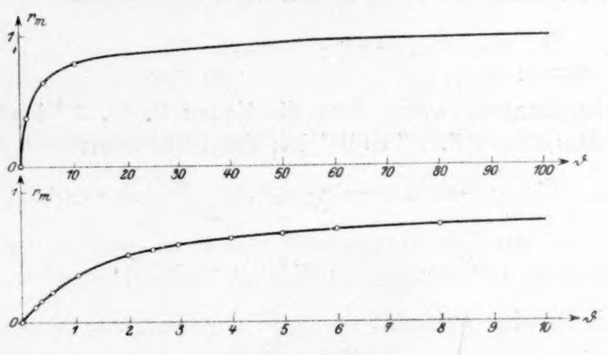


Fig. 3a und 3b.

Gang der Funktion werde durch die zwei Fig. 3a und b dargestellt, bei denen die zweite in ϑ zehnfach vergrössert ist. (Man sieht, dass die Kurve in $\vartheta = 0$ keine Vertikaltangente hat). Um also eine möglichst grosse Ausbeute zu erzielen, muss man die Umstände in Druck, Temperatur usw. so gestalten, dass $\vartheta = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ möglichst gross wird.

Anmerkung: für $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa_3$ wird r sowohl wie t unbestimmt, man erhält durch Grenzübergang:

$$r_1 = a \varkappa t e^{-\varkappa t}; \quad r_{1m} = \frac{a}{e} = 0{\cdot}368\, a;$$

$$t_m = \frac{1}{\varkappa}; \qquad x_2 = a - a e^{-\varkappa t}(1 + a t);$$

ferner findet man:

$$r_2 = a \frac{\varkappa^2 t^2}{2} e^{-\varkappa t}, \quad \text{mit } r_{2m} = \frac{2a}{e^2} = 0{\cdot}271\, a;$$

$$x_3 = a - a e^{-\varkappa t}\left(1 + \varkappa t + \frac{\varkappa^2 t^2}{2}\right),$$

vgl. Fig. 2d mit $\varkappa = 0{\cdot}5$.

Für die Anwendung der gefundenen Ergebnisse liegt nun die Sache meistens so, dass die Konstanten erst aus den Versuchen rückwärts bestimmt werden müssen. Wie dies durch Erhöhung der Anzahl der Versuche über die Anzahl der unbekannten Konstanten $\varkappa$ erreicht werden kann, haben Aigner und Flamm[1]) gezeigt. Im Fall $n = 2$ lassen sich indes auch etwas einfachere Methoden finden, die weniger Beobachtungen zugrunde legen. Es seien hier vier verschiedene erwähnt. Hierbei soll a gleich 1 genommen sein.

Eine rein algebraische Methode: man macht zur Bestimmung der zwei Unbekannten $\varkappa_1$ $\varkappa_2$ in den zwei Gleichungen

$$r' = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}(e^{-\varkappa_1 t'} - e^{-\varkappa_2 t'})\,; \quad r'' = \frac{\varkappa_2}{\varkappa_2 - \varkappa_1}(e^{-\varkappa_1 t''} - e^{-\varkappa_2 t''})^{2)} \tag{21}$$

drei Beobachtungen, wobei man die Zeiten t', t'', t''' äquidistant so verteilt, dass $t'' = 2t'$, $t''' = 3t'$ ist; dann hat man:

$$r' = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}(e^{-\varkappa_1 t'} - e^{-\varkappa_2 t'})\,; \quad r'' = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}(e^{-2\varkappa_1 t'} - e^{-2\varkappa_2 t'})\,;$$

$$r''' = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}(e^{-3\varkappa_1 t'} - e^{-3\varkappa_2 t'})\,.$$

Durch Division entsteht:

$$\frac{r''}{r'} = e^{-\varkappa_1 t'} + e^{-\varkappa_2 t'}\,; \quad \frac{r'''}{r'} = e^{-2\varkappa t'} + e^{-(\varkappa_1 + \varkappa_2) t'} + e^{-2\varkappa_2 t'}\,,$$

oder abgekürzt:

$$q_2 = \xi + \eta\,; \qquad q_3 = \xi^2 + \xi\eta + \eta^2\,.$$

Hierzu bilden wir noch

$$q_2^2 = \xi^2 + 2\xi\eta + \eta^2$$

und erhalten

$$4q_3 - 3q_2^2 = (\xi - \eta)^2$$

also

$$\xi + \eta = q_2\,; \qquad \xi - \eta = \pm\sqrt{4q_3 - 3q_2^2}\,;$$

mithin

$$\xi = \tfrac{1}{2}\left[q_2 \pm \sqrt{4q_3 - 3q_2^2}\right]; \qquad \eta = \tfrac{1}{2}\left[q_2 \mp \sqrt{4q_3 - 3q_2^2}\right].$$

Das Vorzeichen der Wurzel ist vorläufig noch nicht bestimmt; versucht man es zunächst mit dem oberen, so folgt aus

---

[1]) Analyse der Abklingungskurven, Physik. Zeitschr. **13**, S. 1151 (1912).

[2]) Wo die Akzente drei verschiedene Werte der betreffenden Veränderlichen bedeuten.

$$e^{-\varkappa_1 t'} = \xi \quad \text{und} \quad e^{-\varkappa_2 t'} = \eta:$$

$$\varkappa_1 = -\frac{1}{t'} \ln \xi; \qquad \varkappa_2 = -\frac{1}{t'} \ln \eta;$$

durch probeweises Einsetzen von $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ in r', r'', r''' zeigt sich, ob die Vorzeichen richtig gewählt sind, oder ob die unteren genommen, d. h., ξ und η vertauscht werden müssen.

Die zweite Methode benützt wie die dritte und vierte nomographische Mittel, ist aber noch ganz allgemein gehalten, indem die Zeiten ganz willkürlich bleiben[1]). Um die zwei Gleichungen (21) bei gegebenen r' r'', t' t'' nach den Unbekannten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ aufzulösen, setzen wir:

$$\varkappa_1 t' = u', \qquad \varkappa_2 t' = v';$$
$$\varkappa_1 t'' = u'', \qquad \varkappa_2 t'' = v''$$

und erhalten:

$$r' = \frac{u'}{v' - u'}[e^{-u'} - e^{-v'}], \qquad r'' = \frac{u''}{v'' - u''}[e^{-u''} - e^{-v''}].$$

Sind nun in einem rechtwinkligen Koordinatensystem u, v die Kurven

$$r = \frac{u}{v - u}[e^{-u} - e^{-v}] = \text{konst.}$$

gezeichnet, so hat man in diesem Nomogramm auf den zwei Kurven $r = r'$, $r = r''$ zwei Punkte, R_1 und R_2 ausfindig zu machen, dass

1. $u' : v' = u'' : v''$ nämlich $= \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ ist, d. h., R_1 und R_2 müssen auf einem Strahl durch Ursprung O liegen.

2. Die zu R_1 und R_2 gehörigen Abszissenwerte u' und u'' (ebenso wie die Ordinaten v' und v'') müssen in dem gegebenen Verhältnis $t' : t''$ der Zeiten stehen.

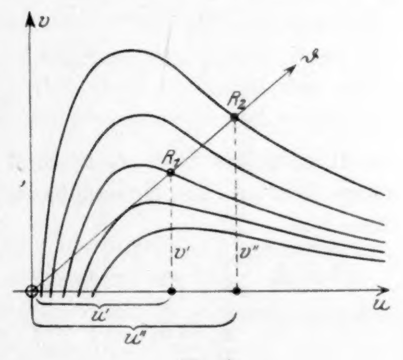


Fig. 4.

Durch Drehen um O kann man einen Strahl verhältnismässig rasch so einpassen, dass die zweite Bedingung erfüllt ist. Man kann auch das Nomogramm von vornherein mit einem Strahlenbüschel durch O versehen, das nach dem schon oben benützten Parameter $\vartheta = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ numeriert ist. Man erhält dabei auch sofort Kenntnis, ob einer oder

[1]) Auch erfordert sie nur zwei Beobachtungen mit den Zeiten t' und t''.

beide Versuche das Maximum der Ausbeute an Stoff A_1 schon überschritten haben, indem man nachsieht, welches der höchste r-Wert ist, der auf dem ermittelten Strahl liegt. In einem Nachtrag soll ein durchgerechneter Abakus folgen. Betrachtet man übrigens die Kurven $r =$ konst. als Niveaulinien einer Fläche, so gibt ein Vertikalschnitt längs des benützten Strahles OR_1R_2 die Kurve

$$r = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}\left[e^{-\varkappa_1 t} - e^{-\varkappa_2 t}\right],$$

d. h., das Bild für den zeitlichen Ablauf der Stoffbildung A_1.

Die dritte Methode setzt die Möglichkeit voraus, dass man ein zweites Gefäss benützt, welches von Anfang an nur Stoff A_1 enthält und unter den gleichen Bedingungen in Druck und Temperatur wie

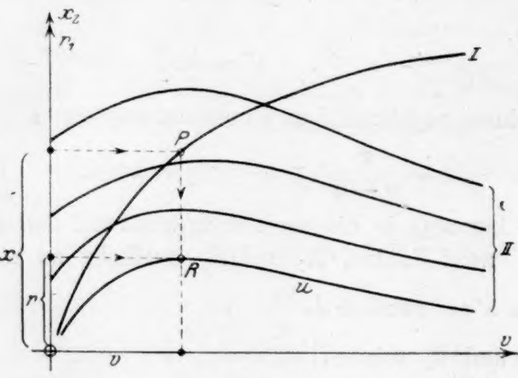


Fig. 5.

das Hauptgefäss Stoff A_1 in Stoff A_2 überführt; man bestimmt mit anderen Worten die Konstante $\varkappa_2$ allein aus einem eigenen Versuch ohne $\varkappa_1$.

Aus (3) $\dfrac{dx_2}{dt} = \varkappa_2(b - x_2)$, wo nun also b konstant ist, folgt

$$x_2 = b(1 - e^{-\varkappa_2 t}) \quad \text{oder} \quad \varkappa_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{b}{b - x_2},$$

ist so $\varkappa_2$ gefunden, so bleibt $\varkappa_1$ zu bestimmen aus

$$r = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2 - \varkappa_1}\left[e^{-\varkappa_1 t} - e^{-\varkappa_2 t}\right].$$

Auch dieses ganze Verfahren kann man graphisch gestalten: wieder sei $\varkappa_1 t = u$, $\varkappa_2 t = v$, dann sei ein rechtwinkeliges Koordinatensystem angelegt, wo die wagrechte Achse v enthält, während auf der

senkrechten sowohl x_2 als auch r_1 gezählt werde; in diesem System sei die eine Kurve I $x = 1 - e^{-v}$ sowie die ganze Schar II der Kurven $u =$ konst. nach

$$r = \frac{u}{v-u}[e^{-u} - e^{-v}]$$

eingezeichnet; dann ist das Ermittlungsverfahren für u und v aus x, r, t einfach: aus x ergibt sich mit Hilfe der Kurve I sofort v in Punkt P, aus v und r ein unter P liegender Punkt R, durch den die den gesuchten Wert u tragende Kurve der Schar II läuft; aus u und v folgt schliesslich wieder

$$\varkappa_1 = \frac{u}{t}, \quad \varkappa_2 = \frac{v}{t}.$$

Liegen viertens die Umstände so, dass Stoff A_2 sich nicht weiter zersetzt und auch von A_0 und A_1 leicht geschieden werden kann, so kommt man mit einem einzigen Versuch aus, nach dessen Beendigung (Zeit t) man die Mengen x_2 an A_2 und r_1 an A_1 bestimmt; mit Einführung von $u = \varkappa_1 t$, $v = \varkappa_2 t$ hat man wieder

$$1. \quad x_2 - 1 = \frac{1}{v-u}[ue^{-v} - ve^{-u}],$$

$$2. \quad r_1 = \frac{u}{v-u}[e^{-u} - e^{-v}].$$

Zur graphischen Auflösung muss also wieder ein Nomogramm gezeichnet vorliegen, das in einem rechtwinkeligen uv-System die Kurven $x =$ konst. und $r =$ konst. enthält; man entnimmt ihm dann sofort mit gegebenen Werten x und r die gesuchten u und v und erhält aus ihnen wieder

$$\varkappa_1 = \frac{u}{t} \quad \text{und} \quad \varkappa_2 = \frac{v}{t}.$$

Dieses Nomogramm vereinfacht sich aber bedeutend und kann mit dem bei der zweiten Methode besprochenen vereinigt werden, wenn man wieder die Restmenge r_0 an der Muttersubstanz A_0 einführt, nämlich

$$r_0 = 1 - x_1 = 1 - (r_1 + x_2) = e^{-u};$$

man hat dann eben in dem erwähnten Abakus nur die zur v-Achse parallelen Geraden $e^{-u} =$ konst. noch einzuzeichnen. Aus den beiden Ergebnissen r_0 und r_1 gewinnt man dann aus dem Abakus sofort u und v.

Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig | flüssig.

II. Teil.

Adsorption und Lagerung der Moleküle aliphatischer Verbindungen.

Von

A. Frumkin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 24.)

Im ersten Teile dieser Arbeit[1]) wurde an Hand der Messungen von Phasengrenzkräften an der Trennungsfläche Luft | Lösung anorganischer Elektrolyte gezeigt, dass das kapillare Verhalten dieser Elektrolyte durch den Grad der hydrophilen Wirkung des Anions bedingt wird: ist diese stark (F', SO_4''), so wird das Salz überhaupt nicht adsorbiert (maximale Erhöhung der Oberflächenspannung γ, keine Aufladung der Oberfläche). Ist diese dagegen nur schwach (J', CNS'), so tritt merkliches Eindringen des Salzes in die Oberflächenschicht auf; die Oberflächenspannung wird viel weniger erhöht und die Oberfläche wird negativ aufgeladen. Den Bau der Doppelschicht an der Trennungsfläche $\frac{\text{Luft}}{\text{Wasser}}$ kann man sich in diesem Falle wie folgt schematisch vorstellen:

$$\frac{\overline{J-J-}}{K+K+}, \quad \text{oder} \quad \frac{\overline{Cl-Cl-}}{H+H+};$$

es ist dies also der einfachste Fall einer gerichteten Adsorption. In diesem Teile der Arbeit soll gezeigt werden, wie sich die Ergebnisse der Messungen an Lösungen von kapillaraktiven Substanzen der ali-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 34 (1924).

phatischen Reihe von demselben Standpunkte der gerichteten Adsorption, in Anlehnung an die Arbeiten von Langmuir[1]) und Harkins[2]) deuten lassen.

Experimenteller Teil.

Die Apparatur, die zur Verwendung kam, unterschied sich nicht von der im ersten Teile beschriebenen (siehe I. Teil, Fig. 1). Im Falle stark oberflächenaktiver Substanzen wurde die aktive Lösung stets als Aussenflüssigkeit (Rohr l_1) verwendet, da, wie Kenrick[3]) gezeigt hat, bei der umgekehrten Anordnung die P. D. sich nicht vollständig ausbildet. Die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Versuche sind stets mit dem Zeichen 1 versehen. Aber auch bei dieser Anordnung wird das Adsorptionsgleichgewicht nicht mehr erreicht, wenn die Oberflächenaktivität der gelösten Substanz eine gewisse Grenze überschreitet. Die beobachtete P. D. hängt dann von der Ausflussgeschwindigkeit der Flüssigkeit 1 merklich ab. Bei Capronsäurelösungen kann man diese Abhängigkeit eben feststellen, bei Heptylsäurelösungen wird sie aber so stark, dass eine exakte Bestimmung, auch bei möglichst kleiner Ausflussgeschwindigkeit, nicht mehr möglich ist. Ich beschränkte mich deshalb bei diesen Messungen, soweit es sich um Nichtelektrolyte handelte, auf Verbindungen, die nicht mehr als 6 C-Atome enthalten.

Lösungen wenig oder nur mässig oberflächenaktiver Stoffe wurden, um Material zu sparen, meistens als Innenflüssigkeit verwendet (Rohr l_2); dieselbe Anordnung musste auch dann gewählt werden, wenn die untersuchte Lösung die Glasoberfläche nicht gleichmässig benetzen wollte (Ätherlösungen). Die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Versuche sind stets mit dem Zeichen 2 versehen.

Das Elektrometer stellt sich sehr gut ein, wenn die gelöste Substanz nicht flüchtig ist; hat man es mit Substanzen zu tun, die wenig löslich und leicht flüchtig sind (Ester usw.), so beobachtet man oft starke Schwankungen des Elektrometerausschlages (wohl wegen ungleichmässiger Benetzung der Glasoberfläche) und die Genauigkeit der Ablesung wird sehr vermindert. Als Vergleichsflüssigkeit wurde stets 0·01 norm. H_2SO_4 oder 0·01 norm. KCl verwendet; die angeführten Zahlen geben also die P. D. Luft | Lösung, auf die P. D. Luft | 0·01 norm. H_2SO_4 bezogen, die mit der P. D. Luft | Wasser identisch ist;

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 354, 451 (1917); **41**, 970 (1919); **42**, 700 (1920); **43**, 35 (1921).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 646 (1896).

c bezeichnet die Konzentration in Molen pro Liter Lösung. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, wurde der kapillaraktiven Lösung meistens ein anorganischer Elektrolyt (H_2SO_4, KCl, HCl) in 0·01 bis 0·001 norm. Konzentration zugesetzt. Folgende zwei Versuchsreihen zeigen, dass solch ein Elektrolytgehalt auf die Grösse der Aufladung keinen Einfluss hat (über die Ausführung der Messungen in Abwesenheit von Elektrolyten siehe I. Teil, S. 47) [1]):

0·5 mol. $CCl_3CH(OH)_2$	+ 0·03 norm. KCl	+ 0·3 norm. KCl	+ norm. KCl
— 302	— 303	— 312	— 329
1·03 mol. C_2H_5OH	+ 0·01 norm. KCl	+ 0·1 norm. KCl	+ norm. KCl
235	234·5	240	260

Es wird also nur durch grössere Mengen von KCl die absolute Grösse der Aufladung merklich erhöht. Die Beeinflussung ist hier durchaus von derselben Art, wie die Beeinflussung der Oberflächenspannung (aussalzende Wirkung) [2]); bei den sogenannten balloelektrischen Erscheinungen üben die Elektrolyte bekanntlich einen ganz unvergleichlich viel stärkeren Einfluss aus [3]).

Wie aus den Daten, die weiter unten angeführt sind, ersichtlich ist, wurden anorganische Elektrolyte in vielen Fällen auch solchen Lösungen zugegeben, die von vornherein eine genügende Leitfähigkeit besassen; es sollte dadurch die elektrolytische Dissoziation der untersuchten Substanz zurückgedrängt oder ihre Hydrolyse unmöglich gemacht werden.

Als Zwischenflüssigkeit kam nur gesättigte KCl-Lösung zur Verwendung; auf etwaige Diffusionspotentiale wurden keine Korrekturen angebracht. Die verwendeten Präparate stammten mit wenigen Ausnahmen von Kahlbaum.

Es sei jetzt eine Zusammenstellung der erhaltenen Data, nach Körperklassen geordnet, gegeben.

Säuren.

1. Ameisensäure $HCOOH$. 2.

c:	0·32	1·00	2·50	10·6
	— 22	— 43	— 61·5	— 85·5

2. Essigsäure CH_3COOH + 0·1 norm. KCl. 1.

c:	0·017	0·048	0·157	0·477	0·958	1·59	1·95	4·19	4·60
	5·5	15·5	47·5	108	161·5	199	214	259	271

[1]) Siehe auch Kenrick, loc. cit. S. 648.

[2]) Vgl. Worley, Journ. Chem. Soc. **105**, 263 (1914); Berczeller, Kolloidzeitschr. **23**, 31 (1918) und Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 67 (1922).

[3]) Christiansen, Ann. d. Physik (4) **40**, 107, 233 (1913).

2a. Essigsäure $CH_3COOH + 0{\cdot}01$ norm. H_2SO_4. 1.

c: 0·017	0·052	0·156
6	17	45

2b. Essigsäure CH_3COOH. 1.

c: 6·10	7·54	8·36	9·11	9·54	11·74	12·68	12·94	14·18	14·28	15·54
274	283	285	283	285	304	318	310	315	315	312

3. Essigsaures Natrium CH_3COONa. 2.

c: 0·17	0·67	2·0	3·0
− 1	− 5·5	− 1·5	2

4. Chloressigsäure $CH_2ClCOOH$. 1.

c: 0·13	0·39	0·91	2·6
− 25·5	− 56	− 93	− 126

5. Chloressigsaures Natrium $CH_2ClCOONa$. 2.

c: 0·354	1·00	1·29	2·91
− 18·5	− 36	− 42	− 100

6. Dichloressigsäure $CHCl_2COOH$. 2.

c: 0·095	0·19	0·38	0·76	1·52
− 66	− 135	− 202	− 252	− 262

7. Trichloressigsäure CCl_3COOH. 1.

c: 0·027	0·054	0·163	0·568	1·22	1·86
− 34	− 62	− 154·5	− 367·5	− 447·5	− 487

8. Trichloressigsaures Kalium CCl_3COOK. 2.

c: 0·047	0·141	0·282	0·60	1·0	2·0	2·8
− 44	− 73·5	− 103	− 156	− 215·5	− 304	− 371

9. Tribromessigsäure CBr_3COOH. 2.

c: 0·034	0·069	0·231	0·537	0·86
− 33	− 58	− 219·5	− 342	− 379

10. Jodessigsäure[1] CH_2JCOOH. 2.

c: 0·20	0·41	1·23	1·85
− 40	− 66	− 88	− 104

11. Cyanessigsäure $CH_2CNCOOH$. 2.

c: 0·5	2·0
− 3	− 16

12. Propionsäure $C_2H_5COOH + 0{\cdot}01$ norm. H_2SO_4. 1.

c: 0·021	0·042	0·106	0·247	0·616	1·59	3·86
23	48	109	183	244·5	298	317

13. Buttersäure (synth.) $C_3H_7COOH + 0{\cdot}01$ norm. H_2SO_4. 1.

c: 0·0015	0·0061	0·0153	0·0306	0·0574	0·076	0·163
4·5	22·5	61	119·5	177·5	213	285

[1] Dargestellt nach Abderhalden und Guggenheim, Ber. **41**, 2853.

14. Buttersaures Natrium C_3H_7COONa + 0·005 norm. $NaOH$. 2.

c:	0·03	0·06	0·19	0·40	0·56	1·40	2·80
	— 12	— 15·5	— 21	— 24	— 21	— 11·5	3·5

15. α-Chlorpropionsäure[1]) $CH_3CH_2ClCOOH$. 2.

c:	0·025	0·10	0·20	0·60
	1	2	8	0

16. β-Chlorpropionsäure[1]) CH_2ClCH_2COOH. 2.

c:	0·014	0·054	0·135	0·28
	0	16	21	3

17. Isobuttersäure $(CH_3)_2CHCOOH$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.

c:	0·0050	0·0248	0·124	0·62
	31	125	276	353

18. Valeriansäure C_4H_9COOH + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.

c:	0·00264	0·0066	0·033	0·132	0·323
	32	90·5	258	339	355

19. Capronsäure (synth.) $C_5H_{11}COOH$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.

c:	0·00061	0·00243	0·00487	0·0195	0·078
	24	125	197·5	296.5	340

20. Heptylsäure $C_6H_{13}COOH$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.

c:	0·00024	0·00048	0·00103	0·0045	0·00715	0·0099
	20	70	180	245	290	305

21. α-Crotonsäure C_3H_5COOH + 0·01 norm. HCl. 1.

c:	0·015	0·045	0·112	0·448	0·67
	48	144	272	430	451

22. Oleinsaures Kalium $C_{17}H_{33}COOK$ + 0·05 norm. KOH. 1.

c:	0·000024	0·00024	0·0024	0·0072	0·023
	— 7	— 55	— 91	— 96	— 84

22a. Oleinsaures Kalium $C_{17}H_{33}COOK$. 1.

c:	0·0072	0·036
	— 36	— 32

23. Oxalsäure $(COOH)_2$. 2.

c:	0·2	0·5
	— 8	— 26

24. Malonsäure $CH_2(COOH)_2$. 2.

c:	1·0	3·0
	— 6·5	— 10·5

25. Bernsteinsäure $COOH(CH_2)_2COOH$. 2.

c:	0·1	0·5
	20·5	57

[1]) Aus Kahlbaumschen α- und β-Chlorpropionsäureäthylester durch Verseifung und fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck.

Alkohole.

26. Methylalkohol CH_3OH + 0·01 norm. HCl. 2.
c: 0·62 1·24 3·1 6·2 12·4 18·6 24·53 (99 %)
72·5 126 200 269 323 353 378

27. Äthylalkohol C_2H_5OH + 0·01 norm. HCl. 2.
c: 0·103 0·172 0·430 1·03 3·46 8·60 17·0 (99 %)
50 75·5 151·5 231·5 337 373 378

28. Äthylenchlorhydrin CH_2ClCH_2OH + 0·02 norm. H_2SO_4. 2.
c: 0·125 0·25 0·50 1·00 2·42 4·97
5 8 10 4 − 15 − 28·5

29. Propylalkohol C_3H_7OH + 0·01 norm. H_2SO_4. 2.
c: 0·04 0·20 1·0 2·0 4·33
54 187·5 316·5 352 362

30. Isoamylalkohol $C_5H_{11}OH$ + 0·002 norm. HCl. 1.
c: 0·0022 0·0074 0·026 0·081 0·165 0·231
26 107 193 246 267 282

31. Allylalkohol C_3H_5OH + 0·05 norm. KCl 2.
c: 0·034 0·107 0·43 2·15 4·31
32 95 207 293 311

32. Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ + 0·01 norm. HCl. 2.
c: 1·17 3·67
22 46

Aldehyde.

33. Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ gesättigt + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.
355

34. Chloralhydrat $CCl_3CH(OH)_2$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.
c: 0·021 0·052 0·157 0·420 1·05 4·85
− 26 − 66 − 157 − 286 − 372 − 442

Ketone.

35. Aceton $(CH_3)_2CO$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 2.
c: 0·025 0·20 1·0 2·0 4·0 5·8
51 205 377 430 481 500

35a. Aceton wasserfrei + 0·12 norm. $LiCl$. 2.
575

36. Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ + 0·01 norm. KCl. 1.
c: 0·0030 0·0061 0·0183 0·0733 0·22 0·44
52 98 206 371 440 475

Äther.

37. Äthyläther $(C_2H_5)_2O$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 2.

c: 0·01 0·07 0·36 0·89
63 251 452 520

Ester.

38. Äthylacetat $CH_3COOC_2H_5$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.

c: 0·0069 0·069 0·345 0·691
91·5 390 565 573

39. Äthylchloracetat $CH_2ClCOOC_2H_5$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.

c: 0·0102 0·0306 0·0765 0·153
75·5 183·5 270 317

40. Propylpropionat $C_2H_5COOC_3H_7$ + 0·01 norm. KCl. 1.

c: 0·00018 0·000906 0·00181 0·00453 0·0151 0·0453
16·5 74 136 284 454 546

Amine.

41. Ammoniak NH_3. 2.

c: 0·90 2·0 4·0 5·4 10·8
72 128 197 234·5 316

42. Äthylamin $C_2H_5NH_2$. 2.

c: 0·05 0·20 0·605 1·00 1·21 2·01 3·20 5·00
44 133 246 306 313 382 436 507

43. Äthylaminhydrochlorid $C_2H_5NH_2HCl$ + 0·03 norm. HCl. 2.

c: 0·76 2·29
57 123

44. Äthylaminsulfat $C_2H_5NH_2.{}^1/_2H_2SO_4$ + 0·03 norm. H_2SO_4. 2.

c: 0·09 0·28 0·84
17 35·5 65·5

45. Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$. 1.

c: 0·05 0·29 2·0 3·9
260 434 584 617

45a. Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$ + 0·02 norm. $Ba(OH)_2$. 1.

c: 0·0054 0·0105 0·0405
46 85 226

46. Diäthylaminsulfat $(C_2H_5)_2NH.{}^1/_2H_2SO_4$ + 0·03 norm. H_2SO_4. 2.

c: 0·155 0·775 1·55
54 143 221

47. Trimethylamin $N(CH_3)_3$. 2.

c: 0·01 0·029 0·085 0·30 0·81
58·5 155 302 434 520·5

48. Trimethylaminhydrochlorid $N(CH_3)_3 . HCl$ + 0·03 norm. HCl. 2.

c: 0·13 0·40 0·81
20 43·5 70

49. Triäthylamin[1] $N(C_2H_5)_3$. 1.

c: 0·146 0·73
578 630?

49a. Triäthylamin[1] $N(C_2H_5)_3$ + 0·02 norm. $Ba(OH)_2$. 1.

c: 0·0001 0·0004 0·002 0·004 0·010 0·029
13 41 133 215 348 442

50. Triäthylaminhydrochlorid $N(C_2H_5)_3 . HCl$ + 0·01 norm. HCl. 2.

c: 0·18 0·58 1·31
90 167 251

Tetralkylammoniumsalze.

51. Tetramethylammoniumchlorid $N(CH_3)_4Cl$. 2.

c: 0·08 0·403 1·21
6·5 32·5 78·5

52. Teträthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$. 2.

c: 0·088 0·263 0·88 2·63
60·5 105 189·5 335

53. Teträthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. 2.

c: 0·05 0·10 0·20 0·30 0·50
36 66·5 101 134 167·5

54. Teträthylammoniumhydroxyd 0·204 norm. $N(C_2H_5)_4OH$. 2.
94

Harnstoffgruppe.

55. Harnstoff $CO(NH_2)_2$ + 0·01 norm. KCl. 2.

c: 1·0 7·0
1 23·5

56. Thioharnstoff mol. $CS(NH_2)_2$ + 0·01 norm. KCl. 2.
— 32

Halogenalkyle.

57—59. Methyl- und Äthyljodid, Tetrachlorkohlenstoff CH_3J, C_2H_5J, CCl_4 ges. + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.
0

60. Chloroform $CHCl_3$ + 0·01 norm. H_2SO_4. 1.

c: 0·032 0·072
— 18·5 — 47·5

---

[1]) Aus Teträthylammoniumhydroxyd.

Die Beobachtungsresultate lassen sich für jede Substanz in Form einer Kurve graphisch aufzeichnen. Als typisches Beispiel der Kurven organischer Nichtelektrolyte und schwacher Elektrolyte (die halogenierten Essigsäuren gehören auch zu diesem Typus) kann die Propionsäurekurve angeführt werden (untere Kurve der Fig. 1). Diese Kurven haben ein geradliniges Anfangsstück, die Aufladung ε ist der Konzentration also zunächst proportional, wächst später aber langsamer und strebt einem konstanten Grenzwerte ε_∞ zu. In vielen Fällen können solche Kurven mit einer guten Annäherung durch die Langmuirsche Adsorptionsisotherme dargestellt werden: $\varepsilon = \frac{Ac}{1 + Bc}$, wo A und B konstante Grössen sind. Als Beispiel sei die Essigsäurekurve angeführt; unter ber. sind die nach der Formel $\varepsilon = 318.5 \frac{1.08\,c}{1 + 1.08\,c}$ berechneten ε-Werte gegeben.

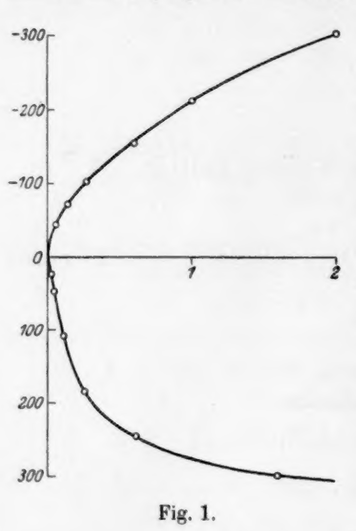


Fig. 1.

Tabelle 1.

c	ε beob.	ε ber.	c	ε beob.	ε ber.
0.017	5.5	5.5	0.958	161.5	160.5
0.048	15.5	16	1.59	199	201
0.157	47.5	46	1.95	214	216
0.477	108	108	—	—	—

Die Übereinstimmung ist vorzüglich; in anderen Fällen treten aber grosse systematische Abweichungen auf, so dass diese quantitative Übereinstimmung wohl mehr Zufallssache ist. Bei den höheren Gliedern der Fettsäurenreihe beobachtet man folgendes Verhalten: das Verhältniss $\varepsilon : c$ bleibt zunächst in einem viel grösseren Konzentrationsintervalle konstant, als es im Falle einer Langmuirschen Isotherme der Fall ist (Buttersäure); geht man zur Capronsäure oder gar zur Heptylsäure über, so beobachtet man ein anfängliches Wachsen des $\varepsilon : c$-Verhältnisses, die Kurven bekommen einen Wendepunkt.

Die Kurven der kapillaraktiven Neutralsalze haben weder ein geradliniges Anfangsstück, noch strebt die Aufladung bei steigender

Konzentration einem bestimmten Grenzwerte zu (über die wahrscheinlichen Ursachen dieses abweichenden Verhaltens siehe I. Teil, S. 44). Ladet das Neutralsalz in nicht zu hohen Konzentrationen merklich auf, so lässt sich die ε, c-Kurve in vielen Fällen durch die Freundlichsche Adsorptionsformel gut wiedergeben. Als Beispiel sei die ε, c-Kurve des Kaliumtrichloracetats angeführt (obere Kurve der Fig. 1); die unter ber. in der Tabelle 2 angeführten Zahlen sind nach der Formel $\varepsilon = -209\, c^{0 \cdot 52}$ berechnet worden.

Tabelle 2.

c	ε beob.	ε ber.	c	ε beob.	ε ber.
0·047	— 44	— 42·5	1·0	— 215·5	— 209
0·141	— 73·5	— 75·5	2·0	— 304	— 299·5
0·282	— 103	— 108	2·8	— 371	— 357·5
0·60	— 156	— 160·5	—	—	—

Einige Verbindungen (Äthylenchlorhydrin, Natriumbutyrat) geben Aufladungen, deren Vorzeichen mit der Konzentration wechselt; die absolute Grösse des Effekts ist in diesen Fällen gering. Auf die Deutung dieses anomalen Verhaltens werden wir noch zurückkommen.

Die Kurven des Methyl- und Äthylalkohols und Acetons wurden bis zu den individuellen Substanzen fortgesetzt (Essigsäure bis 88 %) und verliefen durchaus stetig. Die Kurven der Alkohole sind auf Fig. 2 wiedergegeben (obere Kurve Methyl-, untere Äthylalkohol), die % geben die Zahl der ccm Alkohol pro 100 ccm Lösung an.

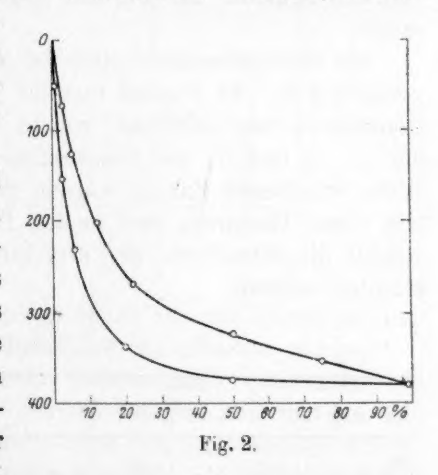


Fig. 2.

Theoretischer Teil.

Schon Kenrick wies darauf hin, dass die Veränderung des Potentialsprunges an der Trennungsfläche Luft-Lösung mit der Anreicherung der oberflächenaktiven Substanz in der Oberflächenschicht in Zusammenhang zu bringen ist. An der Hand des von mir gesammelten Beobachtungsmaterials lässt sich leicht zeigen, dass ein solcher Zu-

sammenhang wirklich besteht. Schon ein flüchtiger Blick auf die angeführten Zahlen lehrt uns, dass Aufladung der Oberfläche der Kapillaraktivität durchaus symbat ist: Stoffe, die auf die Oberflächenspannung nur wenig einwirken, wie Oxalsäure, Glycerin und Harnstoff laden durchweg nur sehr schwach und nur in konzentrierteren Lösungen auf; mit der Vergrösserung der Zahl der C-Atome im Molekül beobachtet man dagegen dieselben Aufladungen bei immer kleineren und kleineren Konzentrationen. Wir wollen jetzt den Zusammenhang zwischen der elektrometrisch gemessenen Aktivität und der Zahl der C-Atome im Molekül näher verfolgen, zunächst an der Reihe der normalen Fettsäuren. Ameisensäure, die eine negative Aufladung der Wasseroberfläche bewirkt, muss man dabei ausschliessen. Essigsäure gibt eine positive Aufladung, die einem konstanten, 285 Millivolt betragenden Grenzwerte zustrebt (mit ganz konzentrierten Essigsäurelösungen beobachtet man allerdings noch etwas höhere Aufladungen, bei 285 Millivolt hat aber die Kurve einen deutlichen Wendepunkt). Für Propionsäure ergibt die graphische Extrapolation einen ε_∞-Wert von 320 Millivolt; für die drei folgenden Säuren kann man $\varepsilon_\infty = 350$ setzen.

Die Heptylsäuredata sind für eine solche Rechnung nicht mehr genau genug. Es wurden nun für jede Säure aus der ε, c-Kurve drei Konzentrationen bestimmt, welche solchen Aufladungen entsprechen, die $^1/_4$, $^1/_2$ und $^3/_4$ der Grenzaufladung gleich sind und die auf diese Weise erhaltenen Zahlen wurden miteinander verglichen. Die Resultate dieser Rechnung sind in der Tabelle 3 angeführt; die letzte Spalte enthält die Mittelwerte der drei Quotienten, die für jedes Säurepaar erhalten wurden.

Tabelle 3.

	$^1/_4$		$^1/_2$		$^3/_4$		
$C_2H_4O_2$ ($\varepsilon_\infty = 285$) . .	0·260	} 3·47	0·765	} 4·13	1·95	} 3·39	3·66
$C_3H_6O_2$ ($\varepsilon_\infty = 320$) . .	0·075	} 3·41	0·185	} 3·36	0·575	} 4·18	3·65
$C_4H_8O_2$ ($\varepsilon_\infty = 350$) . .	0·022	} 3·23	0·055	} 3·74	0·137	} 3·95	3·64
$C_5H_{10}O_2$ „ „ . .	0·0068	} 3·87	0·0147	} 3·89	0·0347	} 3·15	3·64
$C_6H_{12}O_2$ „ „ . .	0·00176		0·00378		0·0110		

Wie man sieht, steigt die durchschnittliche Aktivität von Säure zu Säure in einem streng konstanten Verhältnisse und zwar ist der Faktor 3·65 gleich, während man aus Oberflächenspannungsmessungen bekanntlich einen Faktor bekommt, der etwa 3·2 beträgt (Traubesche

Regel). Wenn die Differenz zwischen diesen Zahlen die Beobachtungsfehler auch übertrifft, so ist doch eine solche Übereinstimmung zwischen den Resultaten zweier gänzlich verschiedener Methoden höchst bemerkenswert und für die Annahme beweisend, nach der die beobachteten Potentiale als Adsorptionspotentiale gedeutet werden müssen. Die Verhältnisse in der Fettsäurenreihe können auch durch Fig. 3 graphisch illustriert werden, wo die ε, c-Kurven für Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure (von rechts nach links) im logarithmischen Netze aufgezeichnet sind. Wie ersichtlich, kann in der Tat die Kurve jeder Säure aus der Kurve der um ein C-Atom ärmeren durch Parallelverschiebung erhalten werden.

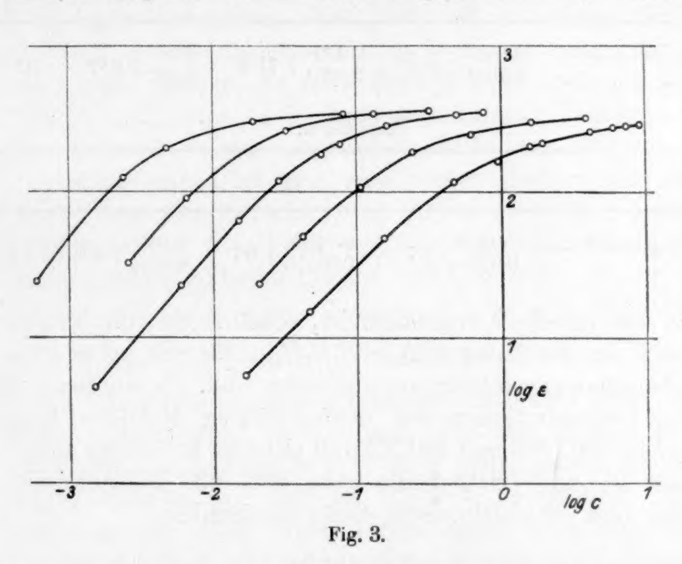


Fig. 3.

Ähnliche, um den Wert 3 herum schwankende Quotienten beobachtet man auch in anderen homologen Reihen, wie aus den Tabellen 4 (Alkohole, ε_∞ gleich 378, der ε-Wert von wasserfreiem Methyl- und Äthylalkohol), 5 (Ketone, ε_∞ gleich 575, der ε-Wert von wasserfreiem Aceton) und 6 (Ester, ε_∞ gleich 610, rechnerisch extrapoliert aus der Äthylacetatkurve) ersichtlich ist. Im letzteren Falle findet man auch beim Vergleiche von Oberflächenspannungsdaten[1]) einen Wert des Quotienten, der etwas niedriger liegt, als der in anderen homologen Reihen beobachtete (im Durchschnitt gerade die hier angegebene Zahl 7·2).

[1]) Traube, Lieb. Ann. **265**, 45 (1891).

Tabelle 4.

	1/4		1/2		3/4		
CH_4O ($\varepsilon_\infty = 378$) .	0·82	3·73	2·70	4·15	7·30	3·95	3·95
C_2H_6O „ „ .	0·22	2·79	0·65	3·22	1·85	2·85	2·95
C_3H_8O „ „ .	0·079		0·202		0·65		

Tabelle 5.

	1/4		1/2		3/4		
C_3H_6O ($\varepsilon_\infty = 575$) .	0·104	10·2	0·420	11·9	2·03	10·9	$11 = 3{\cdot}3^2$
$C_5H_{10}O$ „ „ .	0·0102		0·0354		0·186		

Tabelle 6.

	1/4		1/2		3/4		
$C_4H_8O_2$ ($\varepsilon_\infty = 610$) .	0·0135	6·7	0·0415	8·1	0·104	6·7	$7{\cdot}2 = 2{\cdot}7^2$
$C_6H_{12}O_2$ „ „ .	0·0020		0·00515		0·0154		

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, bewährt sich die Traubesche Regel auch in der Reihe $NH_3 - N(C_2H_5)_3$, für die keine geeigneten Oberflächenspannungsmessungen vorhanden sind. Es wurden in diesem Falle die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle berechnet, welche einer 150, 300 und 450 Millivolt gleichen Aufladung entsprechen (ε_∞ ist für Di- und Triäthylamin etwa 620—630 Millivolt gleich, für Ammoniak und Äthylamin nicht direkt bestimmbar).

Tabelle 7.

	150		300		450		
NH_3	2·66	11·6	9·16	10·2	—		
$C_2H_5NH_2$ . . .	0·23	11·2	0·90	12·9	3·50	10·9	10·9
$(C_2H_5)_2NH$ . . .	0·0206	9·2	0·070	10·5	0·32	10·5	11·7
$(C_2H_5)_3N$ . . .	0·00223		0·0067		0·0305		10·1

Die theoretische Deutung, die Langmuir[1]) der Traubeschen Regel gegeben hat, kann wie folgt formuliert werden: es seien W_{n+1} und W_n die Arbeiten, die gegen die Oberflächenkräfte geleistet werden müssen, wenn man ein adsorbiertes Molekül, das $(n+1)$ bzw. n Kohlenstoffatome enthält, aus der Oberflächenschicht in das Innere

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1887 (1917).

der Lösung bringen will. Die Oberflächenaktivität wird bei Verlängerung der Kette in einem konstanten Verhältnisse zunehmen, wenn die Differenz $W_{n+1} - W_n$ eine bestimmte konstante Grösse ist, d. h., wenn jede neu hinzutretende $- CH_2$-Gruppe sich den bereits vorhandenen $- CH_2$-Gruppen energetisch gleichwertig in der Oberflächenschicht lagern kann. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wird auch die Regel von Traube nicht anwendbar sein. Einen solchen Fall haben wir vor uns in der homologen Reihe NH_4Cl, $NH_3C_2H_5Cl$, $NH_2(C_2H_5)_2Cl$, $NH(C_2H_5)_3Cl$, $N(C_2H_5)_4Cl$.

Es ist leicht einzusehen, dass, während die ersten drei Äthylgruppen durch die Oberflächenkräfte nach aussen mehr oder minder orientiert werden können, die vierte Gruppe wegen des symmetrischen Baues des $N(C_2H_5)_4$-Ions nach innen ragen muss. Dementsprechend steigt die Aktivität in der angeführten Reihe nur bis zum vierten Gliede, um dann beim Übergange zum letzten Gliede wieder zu fallen. So bekommt man eine Aufladung von 120 Millivolt mit Lösungen folgender Konzentration (Lösungen von Ammoniumsalzen zeigen überhaupt keine positive Aufladung, siehe Teil I, S. 38):

$$NH_2C_2H_5 \,.\, HCl - 2{\cdot}2; \quad NH(C_2H_5)_2 \,.\, {}^1/_2\, H_2SO_4 - 0{\cdot}57;$$
$$N(C_2H_5)_3 \,.\, HCl - 0{\cdot}275; \quad N(C_2H_5)_4Cl - 0{\cdot}34\,[1].$$

Ist die Oberflächenspannungskonzentrationskurve einer kapillaraktiven Substanz bekannt, so lässt sich nach dem Gibbsschen Satze auch die Grösse der Adsorption Γ in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration berechnen und mit der Grösse ε vergleichen. Für eine Reihe der von mir untersuchten Verbindungen habe ich eine solche Rechnung durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass das Verhältniss $\varepsilon : \Gamma$ im allgemeinen nicht konstant ist, sondern einen deutlichen Gang besitzt, der bei den niedrigern Gliedern der homologen Reihen besonders stark hervortritt. In Tabelle 8 sind die Zahlen für Buttersäure gegeben, die als typisch gelten können. Nach Szyszkowski[2]) besteht in diesem Falle folgender Zusammenhang zwischen der Erniedrigung der Oberflächenspannung $\Delta\gamma$ (auf absolute Einheiten umgerechnet) und der Konzentration: $\Delta\gamma = 30{\cdot}1 \log_{10}(1 + 19{\cdot}6\,c)$, woraus sich mit Hilfe des Gibbsschen Satzes Γ gleich $5{\cdot}43 \cdot 10^{-10} \dfrac{19{\cdot}6\,c}{1 + 19{\cdot}6\,c} \dfrac{\text{Mol}}{\text{qcm}}$

[1]) Auch auf die Oberflächenspannung, wie aus noch unveröffentlichten Versuchen von Dr. P. Rebinder folgt, wirkt $N(C_2H_5)_3HCl$ stärker erniedrigend ein, als $N(C_2H_5)_4Cl$ (Anm. bei der Korr.).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 385 (1908).

ergibt. Nach dieser Formel wurden die Γ-Werte der Tabelle 8 berechnet.

Tabelle 8.

c	ε	$10^{10}\,\Gamma$	$\frac{10^{-10}\varepsilon}{\Gamma}$
0·0061	22·5	0·58	38
0·0153	61	1·25	49
0·0306	119·5	2·04	59
0·0574	177·5	2·77	64
0·076	213	3·25	66
0·163	285	4·14	69
0·502	340	4·92	69
0·758	349	5·12	69

Das Verhältnis $\varepsilon:\Gamma$ bleibt also nicht konstant, sondern steigt regelmässig mit wachsendem Γ. Ob dieses Verhalten durch einen wechselnden Grad der Orientierung bedingt wird oder ob hier die Hydratationsverhältnisse der adsorbierten Moleküle eine Rolle spielen, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Einen ähnlichen, mehr oder minder ausgesprochenen Gang fand ich auch bei Essigsäure, Isobuttersäure, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und Aceton (im letzten Falle war der Gang nur sehr wenig ausgesprochen). In einigen Fällen, so bei Capronsäure und beim Äthylacetat war das Verhältniss $\varepsilon:\Gamma$ praktisch konstant. Die Zahlen, die sich auf Äthylacetat beziehen, sind in Tabelle 9 angeführt. Nach den Daten von Traube[1]) lässt sich für die Oberflächenspannung der Äthylacetatlösungen folgende Formel aufstellen: $\Delta\gamma = 25{\cdot}1 \log_{10}(1 + 25{\cdot}7\,c)$, woraus unmittelbar folgt:

$$\Gamma = 4{\cdot}53 \cdot 10^{-10} \frac{25{\cdot}7\,c}{1 + 25{\cdot}7\,c} \frac{\text{Mol}}{\text{qcm}}.$$

Nach dieser Formel wurden die Γ-Werte der Tabelle 9 berechnet.

Tabelle 9.

c	ε	$10^{10}\,\Gamma$	$\frac{10^{-10}\varepsilon}{\Gamma}$
0·0069	91·5	0·68	134
0·069	390	2·90	136
0·345	565	4·08	139
0·691	573	4·29	134

[1]) Loc. cit.

In diesem Falle kann also die Aufladung als ein unmittelbares Mass der Adsorption betrachtet werden.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Aufladung, die von solchen Substanzen wie Äthylenchlorhydrin oder Natriumbutyrat bewirkt wird, als eine Summe zweier Effekte mit entgegengesetzten Vorzeichen zu betrachten. Haben beide Komponente in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration einen verschiedenen Gang, so kann es leicht zustande kommen, dass die summare Aufladung bei einer bestimmten Konzentration ihr Vorzeichen wechselt, wie das tatsächlich auch beobachtet wird.

Wir wollen jetzt zum Vergleiche der Aufladungen übergehen, die durch verschiedene Verbindungen hervorgerufen werden. Es wäre dabei am zweckmässigsten, den Vergleich zwischen den Grössen $\varepsilon : \Gamma$ anzustellen. Leider fehlen für die meisten von mir untersuchten Lösungen geeignete Angaben über die Oberflächenspannung, so dass die Berechnung der Γ-Werte nicht möglich ist. Ich musste mich daher begnügen, zum Vergleiche die entsprechenden ε_∞-Werte heranzuziehen. Dieses erscheint um so mehr berechtigt, als der Grenzwert, gegen den Γ bei steigender Konzentration zustrebt (Γ_∞), von der Natur der Substanz nur wenig abhängt, wenigstens soweit es sich nach dem vorhandenen Beobachtungsmaterial beurteilen lässt[1]).

Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen müssen wir die reine Wasseroberfläche nehmen. Über die Lagerung der Wassermoleküle in der Wasseroberfläche lässt sich keine bestimmte Aussage machen; wir wollen annehmen, dass die Wassermoleküle sich ebenso wie die Moleküle anorganischer Säuren lagern, dass man also die Wasseroberfläche grob schematisch wie folgt darstellen kann:

```
 ______________
   O      O     2)
   –      –
  / \+   / \+      .
 H   H  H   H
```

Der äussere Teil der Oberfläche wäre dann negativ geladen, wie es auch gewöhnlich auf Grund kataphoretischer und anderer Versuche angenommen wird. Der durch die H_2O-Moleküle bedingte Potentialsprung ist jedenfalls, wie wir weiter unten sehen werden, nicht bedeutend, so dass man auch eine andere Annahme über deren Lage-

---

[1]) Vgl. Langmuir, loc. cit. S. 1892.

[2]) Diese und die nachfolgenden Zeichnungen sind nur als rohe Modelle zu betrachten. Insbesondere ist nicht zu vergessen, dass wir über den Grad der Orientierung der Moleküle in der Oberflächenschicht durchaus nichts bestimmtes wissen (vgl. auch weiter unten).

rung machen könnte, ohne die nachfolgenden Überlegungen wesentlich ändern zu müssen. Ersetzt man ein H-Atom im Wassermolekül durch ein Methyl, so muss jetzt das entstandene CH_3OH-Molekül von den Oberflächenkräften in ganz bestimmter Weise orientiert werden. Die hydrophobe CH_3-Gruppe wird nach aussen, die hydrophile OH-Gruppe nach innen gerichtet werden:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \hline | + \\ O \\ H \end{array},$$

die Oberfläche ladet sich positiv. Ersetzt man jetzt das Methyl durch ein Äthyl, so ändert sich die Grenzaufladung nicht, wir müssen also der $C-C$-Bindung einen vollständig apolaren Charakter zuschreiben. Auch in den anderen homologen Reihen hat die Länge der Kette keinen oder einen nur unwesentlichen Einfluss auf die Grösse der Grenzaufladung. Ersetzt man aber das zweite H-Atom des Wassermoleküls durch ein Alkyl, so muss sich das entstehende Äthermolekül wie folgt lagern:

$$\begin{array}{ccc} R & & R \\ \hline + & \diagdown\diagup & + \\ & O & \end{array},$$

und die Grenzaufladung steigt dementsprechend von 380 auf etwa 550 Millivolt. Dem Äthermolekül ähnlich wird sich auch das Ketonmolekül lagern müssen.

Da wir über die Verteilung der Ladungen in der Carboxylgruppe nichts bestimmtes wissen, können wir auch nicht erklären, weshalb die Säuren (Ameisensäure ausgenommen) ungefähr dieselbe Aufladung wie die Alkohole ergeben. Es ist jedenfalls charakteristisch, dass der Übergang von den Säuren zu den Estern wiederum mit einem starken Ansteigen der Grenzaufladung verbunden ist:

$$\begin{array}{c} R \\ \hline C + \\ OO - \\ H + \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cccc} R & & & R_1 \\ \hline & C & & \\ + & \| \diagdown & \diagup & + \\ & O & O & \end{array}.$$

Geht man aber von den Säuren zu deren Salzen über, so muss die positive Aufladung stark abfallen, bzw. in eine negative übergehen, da der negative Effekt der CO_2^--, Na^+-Kombination viel grösser sein muss, als der entsprechende Effekt der CO_2^--H^+-Bindung, was durch folgendes Modell illustriert wird:

$$\frac{R}{\begin{array}{c} C+ \\ OO- \end{array}\Big\}- \\ Na+}.$$

Der Versuch zeigt, dass die zwei entgegengesetzten polaren Bindungen der Fettsäuresalze sich in der Tat nahezu aufheben; so bekommt man mit *Na*-Butyrat, trotz sehr merklicher Oberflächenspannungserniedrigung ($\Delta\gamma$ in einer norm. Lösung gleich 5·8), nur eine äusserst geringe Aufladung. Man könnte auch sagen, dass die Wirkung der Adsorption des Butyrations durch die Wirkung seiner Orientierung nahezu aufgehoben wird. Der Effekt der CO_2^-, Na^+-Kombination ist also von derselben Grössenordnung wie der Effekt der C^+-O_2^--Bindung, woraus man wohl schliessen muss, dass die CO_2^--H^+-Bindung nur einen viel kleineren Effekt hervorrufen kann. Erst recht muss dieses von der O^--H^+-Bindung gelten, so dass die von den Wassermolekülen herrührende negative Aufladung nur gering sein kann.

Wir wollen jetzt zu den Erscheinungen übergehen, die beobachtet werden, wenn man in das Molekül der kapillaraktiven Substanz ein *Cl*-Atom einführt. Der Versuch zeigt, dass die positive Aufladung in diesem Falle stark abnimmt, bzw. in eine negative übergeht. So haben wir für Essigsäure $\varepsilon_\infty = +285$, für Monochloressigsäure etwa -150, Dichloressigsäure -280 und Trichloressigsäure -600. Propionsäure gibt ein $\varepsilon_\infty = +320$, die Chlorpropionsäuren etwa 0; Alkohol $\varepsilon_\infty = +380$, Äthylenmonochlorhydrin etwa -30; Äthylacetat $\varepsilon_\infty = +610$, Äthylmonochloracetat $+410$. Man ist zuerst geneigt, insbesondere bei den Essigsäuren, die auftretenden negativen Aufladungen als Folge einer Anionenadsorption zu deuten, da bei der Chloreinführung der saure Charakter der Verbindung in den Vordergrund tritt. Die Versuchsergebnisse widersprechen aber durchaus einer solchen Annahme. So beobachtet man eine negative Aufladung beim Äthylenchlorhydrin, welches überhaupt keinen sauren Charakter besitzt, während Chloralhydrat, das eine viel schwächere Säure als Essigsäure ist ($k = 10^{-11}$), die Wasseroberfläche fast ebenso stark wie Trichloressigsäure auf ladet (ε_∞ etwa -500). Die negative Aufladung lässt sich also nur durch den unmittelbaren Einfluss der Chloratome erklären. Um aber zu einem bestimmten Schluss über den Sinn der Polarität der *C*-*Cl*-Bindung zu gelangen, muss man sich klar machen, wie das Chloratom von den Oberflächenkräften gerichtet wird. Zu diesem Zwecke wollen wir die Einwirkung der Salze der Essigsäure und der gechlorten Essigsäuren auf die Oberflächenspannung des Wassers vergleichen. Für

normale Lösungen haben wir folgende $\varDelta\gamma$-Werte: $NaC_2H_3O_2$ $-0{\cdot}4$; $NaC_2H_2ClO_2$ $-0{\cdot}1$; $NaC_2HCl_2O_2$ $1{\cdot}9$; $NaC_2Cl_3O_2$ $7{\cdot}2$[1]). Mit anderen Worten: die Adsorbierbarkeit steigt mit Einführung jedes Cl-Atoms, die Arbeit, die gegen die Oberflächenkräfte pro Cl-Atom geleistet werden muss, wenn man das adsorbierte Molekül aus der Oberflächenschicht in das Innere der Lösung bringen will, ist also positiv, die Cl-Atome werden von den Oberflächenkräften nach aussen gerichtet und müssen dementsprechend negativ geladen sein[2]). Die Orientierung eines adsorbierten Trichloressigsäuremoleküls kann man sich wie folgt vorstellen:

$$\begin{array}{cc} Cl & \\ Cl\ Cl & - \\ C & + \\ \hline C & + \\ O\,O & = \\ H & + \end{array}.$$

Ersetzt man das H-Atom durch ein Metall, so muss jetzt der Absolutwert der Aufladung pro adsorbiertes Molekül (bzw. Ionenpaar) noch grösser werden; soweit sich aus den vorhandenen spärlichen Messungen ein bestimmter Schluss ziehen lässt, ist dieses in der Tat der Fall. Es ist interessant, dass die negative Ladung der Cl-Atome sich schon beim Chloroform mit Sicherheit konstatieren lässt. Methyl- und Äthyljodid gaben keine messbaren Effekte, was aber wohl durch die geringe Löslichkeit und grosse Flüchtigkeit dieser Verbindungen zu erklären ist.

Jodessigsäure und Tribromessigsäure gaben negative Aufladungen, die nur wenig hinter den bei den entsprechenden gechlorten Säuren beobachteten zurückstehen.

Während der sukzessive Eintritt der Alkylgruppen in das Wassermolekül mit einer entsprechenden Positivierung der Grenzaufladung verbunden ist, liegen die Verhältnisse bei dem Ammoniakmolekül ganz anders. Die ε_∞-Werte von Ammoniak und Äthylamin lassen sich allerdings nicht unmittelbar bestimmen, aber Di- und Triäthylamin haben

---

[1]) Nach Traube, Verh. d. d. physik. Ges. **10**, 889, (1908); negatives $\varDelta\gamma$ bedeutet Erhöhung der Oberflächenspannung.

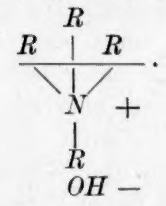
[2]) Es wäre verfehlt, den Vergleich der Adsorbierbarkeiten statt an der Reihe der Salze an der Reihe der entsprechenden Säuren anzustellen, denn hier hat man zwei konkurrierende Einflüsse: die Anwesenheit des Cl-Atoms wirkt auf die Adsorbierbarkeit erhöhend, gleichzeitig steigt aber die hydrophile Wirkung der CO_2H-Gruppe, was auf die Adsorbierbarkeit erniedrigend wirkt. Dementsprechend beobachtet man in der Reihe CH_3COOH-CCl_3COOH ein abwechselndes Fallen und Steigen der Adsorbierbarkeit.

gleiche ε_∞-Werte (etwa 630) und aus der Anwendbarkeit der Traubeschen Regel in der oben erörterten Form auf die entsprechenden ε, c-Kurven folgt, dass auch Ammoniak und Äthylamin ungefähr denselben ε_∞-Wert geben müssen. Zieht man noch die polarisierende Wirkung, die von den Aminen auf das Wassermolekül ausgeübt wird, in Betracht, so kommt man zum folgenden Modell der Orientierung eines Aminmoleküls:

```
      R
   R  |  R
  ---------
   \  |  /  ±,
      N
      H
      |     ±
     OH
```

wobei R sowohl ein Wasserstoffatom wie ein Alkyl sein kann. Ein solches Modell scheint mir auch in guter Übereinstimmung mit den Vorstellungen der klassischen Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs zu sein. Die Verschiedenheit im Verhalten des NH_3- und des H_2O-Moleküls ist wohl durch die höhere Ladung des Zentralatoms im ersteren zu erklären.

Ersetzen wir schliesslich das vierte H-Atom durch eine Alkylgruppe, so bekommen wir ein symmetrisches Kation:



Es erscheint sehr verlockend, aus der Grösse der beobachteten Aufladungen die Dipolmomente einzelner Moleküle zu berechnen. Die einwandfreie Durchführung einer solchen Berechnung stösst aber auf eine Reihe von Schwierigkeiten. Insbesondere wissen wir nicht, welchen Grad der Orientierung wir den adsorbierten Molekülen zuschreiben müssen.

Es scheint mir, dass Messungen des Temperaturkoeffizienten der Aufladung uns darüber unterrichten könnten, und ich hoffe demnächst solche Messungen an verschiedenen geeigneten Objekten durchzuführen. Bis dahin würde ich es vorziehen, keine bestimmteren quantitativen Schlüsse über die Verteilung der Ladungen in den Molekülen der untersuchten Verbindungen zu machen. Auch die Behandlung der sehr

interessanten Frage von der Natur der $C = C$-Bindung muss zunächst hinausgeschoben werden. In naher Beziehung zu den hier behandelten Erscheinungen steht die Aufladung der Quecksilberoberfläche, die durch die Adsorption von kapillaraktiven Substanzen bedingt wird und sich in der Verschiebung des Maximums der Elektrokapillarkurve und des Potentials der Tropfelektrode äussert[1]). Hier wie dort laden die aliphatischen Säuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Äther und Amine die an die Lösung grenzende Phase positiv auf, während Halogenalkyle und halogensubstituierte Verbindungen negative Aufladungen ergeben. Eine quantitative Übereinstimmung besteht allerdings nicht, was aber wohl durch einen verschiedenen Grad der Orientierung zu erklären ist. Es ist noch hervorzuheben, dass schon Gouy auf die Orientierung der adsorbierten Moleküle als auf eine mögliche Ursache der Aufladung der Quecksilberoberfläche hingewiesen hat[2]).

Der Zusammenhang zwischen den hier behandelten und den sogenannten balloelektrischen Erscheinungen wird in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

Zusammenfassung.

Die Adsorption kapillaraktiver Substanzen an der Trennungsfläche Luft-Wasser ist mit einer Ausbildung vollständig definierter P. D. an dieser Trennungsfläche verbunden. Die Beobachtungsresultate können zwanglos gedeutet werden, wenn man einerseits mit Langmuir und Harkins annimmt, dass die adsorbierten Moleküle von den Oberflächenkräften orientiert werden, andererseits aber den Bindungen *C-O*, *C-Cl*, *C-N* eine bestimmte Polarität zuschreibt (positive Ladung des *C*-Atoms, negative der *O*-, *Cl*- und *N*-Atome). Die *C-C*-Bindung muss man sich dagegen auf Grund dieser Versuche als vollkommen unpolar vorstellen.

---

[1]) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (8), 8, 291; **9**, 75 (1906); Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 63 (1922).

[2]) Ann. d. physique (9) **7**, 175 (1917). Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Zusammenhang muss um so mehr betont werden, als man immer wieder auf eine vollständige Nichtberücksichtigung der an der Trennungsfläche $\frac{Hg}{H_2O}$ durch die Adsorption von neutralen Molekülen bedingten P.D. stösst, so z. B. bei Baur, Trans. Far. Soc. **19**, 718 (1924).

Moskau, Karpow-Institut für Chemie,
April 1924.

Über den Zerteilungszustand hochmolekularer Farbstoffe in wässeriger Lösung.

Von

R. Zsigmondy.

(Mit experimentellen Daten von Frl. Beger und Dr. E. Joël.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 24.)

1. Einleitung.

Im Folgenden sollen Betrachtungen angestellt werden über den Zustand, in welchem einige Farbstoffe, wie Kongorot, Benzopurpurin $4B$ und Benzopurpurin $10B$ in wässeriger Lösung sich befinden. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen dürften ein allgemeineres Interesse besitzen.

Es ist bekannt, dass die erwähnten Systeme sowohl als Kolloidlösungen wie als Elektrolytlösungen angesehen werden können, ersteres wegen der Unfähigkeit des gelösten Stoffes dichte Membranen zu durchdringen, letzteres wegen ihres Leitvermögens und ihrer osmotischen Eigenschaften. Vielfach wurden in den Lösungen der erwähnten Farbstoffe Submikronen wahrgenommen; es zeigte sich aber, dass mit zunehmender Reinigung der Farbstoffe die Submikronen seltener wurden, und dass man Lösungen erhalten kann, die fast optisch leer sind. Immerhin muss betont werden, dass manche Disazofarbstoffe wie Benzopurpurin $4B$ auch in reinster und recht verdünnter wässeriger Lösung, zuweilen ganz erfüllt sind mit Submikronen, die häufig als kleine Kristallnadeln erscheinen. Darauf werde ich noch zurückkommen.

Eingehende Untersuchungen von E. Knecht[1]), W. M. Bayliss[2]),

[1]) Soc. of Dyers and Colorists **25**, Nr. 7 (1909).

[2]) Proc. Roy. Soc. **81**, 269 (1909); Kolloidzeitschr. **6**, 23 (1910).

W. Biltz[1]), Donnan und Harris[2]) u. a. über Leitfähigkeit und osmotischen Druck von Farbstofflösungen führten zu folgenden Ergebnissen:

Für Kongorot, Benzopurpurin $4B$ und einige andere Farbstoffe gilt annähernd das Boyle-van't Hoffsche Gesetz. Der osmotische Druck der wässerigen Lösung ist annähernd so gross, wie er sich aus dem Formelgewicht unter der Annahme berechnen lässt, dass die Farbstoffe als Nichtelektrolyte in Einzelmoleküle zerfallen sind; die Leitfähigkeit spricht aber für weitgehende elektrolytische Dissoziation der gelösten Substanzen.

Dieses ganz unerwartete Verhalten ist vielfach aufgefallen und hat die genannten Forscher zu mehrfachen Erklärungsversuchen veranlasst, die hier kurz erwähnt seien.

W. Biltz nahm zunächst an, dass der osmotische Druck nur von den Farbstoffmolekülen und -ionen herrühre, die davon abdissoziierten Natriumionen aber — da die Membran für sie (in Gemeinschaft mit diffusiblen Ionen) durchlässig ist, osmotisch unwirksam seien. In ähnlichem Sinne haben sich auch Donnan und Harris ausgesprochen (S. 1568). Die letzten Forscher zeigen auch, dass die Annahme einer Komplexbildung etwa im Sinne der Gleichung

$$(Na_2R)_{10} = 10Na' + (NaR)_{10}^{10-}$$

zwar die Unfähigkeit des Kongorots, Pergamentmembranen zu passieren, zu erklären vermag, nicht aber die hohe elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung.

Eine spätere von Biltz und anderen angenommene Erklärung ist die, dass das Natriumion doch osmotisch wirksam ist, und dass Kongorot zwar als starker Elektrolyt in Moleküle und Ionen zerfallen ist, dass der osmotische Druck aber durch Assoziation von Molekülen wieder herabgesetzt wird. Die beiden Wirkungen sollen sich bei Kongorot derartig kompensieren, dass der aus dem Formelgewicht (unter der Annahme fehlender Dissoziation berechnete) osmotische Druck eben beobachtet wird.

W. Biltz führt mehrere Gründe für diese Auffassung an: Die Natriumsalze der Trisulfosäuren wie Brillantkongo und der Tetrasulfosäuren wie Chicagoblau $6B$ und Kongoreinblau weisen einen höheren osmotischen Druck auf, als dem Formelgewicht entspricht. Das Natriumion ist also zweifellos osmotisch wirksam.

Umgekehrt zeigen Monosulfosäuren (Tuchrot G. A.) einen viel ge-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 481 (1910); **77**, 91 (1911); **83**, 625 (1913).

[2]) Trans. Chem. Soc. **99**, 1545 (1911).

ringeren osmotischen Druck, und die Lösungen erscheinen im Ultramikroskop inhomogen; ein Beweis für Assoziation der Farbstoffmoleküle, die den osmotischen Druck herabsetzt.

Bei den disulfosauren Salzen Kongorot und Benzopurpurin $4B$ können sowohl Assoziation wie Dissoziation zusammenwirken, so dass zufällig der osmotische Druck annähernd dem berechneten gleich wird.

Auch mir schien diese Erklärung zunächst wahrscheinlicher als die andere, obgleich sie nicht sehr befriedigt. Ich veranlasste daher Frl. E. Beger diesen Gegenstand noch einmal näher zu untersuchen und gleichzeitig das kolloidchemische Verhalten dreier Farbstoffe zu prüfen.

Zum Vergleich wurden die Farbstoffe Kongorot, Benzopurpurin $4B$ und $10B$ herangezogen. Von diesen unterscheidet sich Benzopurpurin $4B$ nur durch das Vorhandensein von zwei Methylgruppen und Benzopurpurin $10B$ durch das Vorhandensein von zwei Metoxylgruppen von Kongorot.

NH_2 $-N=N-$ $-N=N-$ NH_2
SO_3Na SO_3Na

Kongorot.

NH_2 $-N=N$ $-N=N$ NH_2
CH_3 CH_3
SO_3Na SO_3Na

Benzopurpurin $4B$.

NH_2 $-N=N$ $-N=N$ NH_2
OCH_3 OCH_3
SO_3Na SO_3Na

Benzopurpurin $10B$.

Die osmotischen Messungen wurden mit einem Osmometer nach Donnan und Harris ausgeführt. Die wesentlichste Abänderung bestand in der Verwendung von Ultrafeinfiltern (statt der Pergamentmembran), die ich Frl. Beger zur Verfügung stellte und die vollkommen undurchlässig waren für die Farbstoffe, ausserdem eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts ermöglichen. Es wurden besonders reine Farbstoffe verwendet, die von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln am Rhein, zur Verfügung gestellt wurden. Ich spreche der Direktion der Farbenfabriken hiermit meinen verbindlichsten Dank aus.

2. Osmotischer Druck.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche enthalten. P ber. bedeutet den osmotischen Druck aus dem Formelgewicht berechnet unter der Annahme, dass keine Dissoziation stattfindet.

Tabelle 1.

Benzopurpurin $4B$ ($M = 724$).

$c =$ 3·44 g im Liter $\quad T = 286^\circ$

P ber. $=$ 84·74 mm Hg

P beob. $=$ 82·0 „ „ $\quad \frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}} =$ **96·7** %

Kongorot ($M = 696$).

$c =$ 3·01 g im Liter $\quad T = 282^\circ$

P ber. $=$ 75·9 mm Hg

P beob. $=$ 72·5 „ „ $\quad \frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}} =$ **95·4** %

Benzopurpurin $10B$.

T	Mol pro Liter	P ber.	P beob.	$\frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}}$	$P \cdot v \cdot 10^6$
282	0·01065	187·2	239	1·276	22·45
283·5	0·00656	116·0	158	1·362	24·08
282·0	0·00436	76·7	110	1·431	25·20

Zum Vergleich sei noch eine Tabelle eingefügt, welche einige Messungen von Donnan und Harris übersichtlich wiedergibt.

Bayliss[1]) fand bei 30·2° C. für reines 0·3 %iges Kongorot einen osmotischen Druck = 97 % des theoretischen.

Ähnliche Werte für Kongorot wurden mit Kollodiumhäutchen als Membran unter Anwendung des einfachen Osmometers, das in meinem

[1]) Kolloidzeitschr. **6**, 24 (1910).

Tabelle 2.
Osmotischer Druck, Donnan und Harris, Kongorot: $T = 290^o$.

Mol pro Liter	P ber.	P beob.	$\frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}}$	$P \cdot v \cdot 10^6$
0·08662	1567·0	1363	0·869	15·73
0·07202	1304·0	1139	0·873	15·82
0·02371	676·0	603	0·890	16·05
0·01832	331·8	310	0·934	16·92
0·01085	196·0	185·5	0·950	17·09
0·00556	100·5	97	0·965	17·46

Lehrbuch „Kolloidchemie“ beschrieben ist, hier von Dr. E. Joël in weiten Konzentrationsintervallen gefunden, auch bei sehr verdünnten Lösungen bis 0·05 g/Liter.

Beobachtet wurde hier wie in anderen Fällen der maximale Anstieg, der nach zwei- bis dreifachem Wasserwechsel erhalten wurde, unter Berücksichtigung der üblichen Vorsichtsmassregeln.

Vergleicht man alle Werte, die bisher für die betreffenden reinen Farbstofflösungen gefunden wurden, so ergibt sich für Kongorot und Benzopurpurin $4B$ eine weitgehende Übereinstimmung, die in folgender Weise zum Ausdruck gebracht werden kann:

Kongorot und Benzopurpurin $4B$ verhalten sich im Osmometer ungefähr so, als ob sie undissoziiert normal im Wasser gelöst wären[1]). Benzopurpurin $10B$ dagegen zeigte einen beträchtlich höheren osmotischen Druck als dem Formelgewicht entspricht, was unzweideutig auf osmotische Wirksamkeit der Natriumionen hinweist.

3. Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit von Kongorotlösungen wurde von verschiedenen Forschern bestimmt[2]). Wir verfügen also über eine recht grosse Zahl von Messungen, die bei 25° C. ausgeführt wurden, und in den Gebieten $v = 50$ bis $v = 2000$ bis auf maximale Abweichungen

[1]) W. Biltz u. A. v. Vegesack finden für Kongorot Werte für $\frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}}$, die zwischen 1·15 bis 1·25 liegen, also höhere Werte als die anderen Forscher. Vielleicht sind Verschiedenheiten der Farbstofflösungen an den Unterschieden schuld. Donnan und Harris fanden nur dann Werte, die höher als 1 liegen, wenn sie vorher gegen $NaOH$ dialysiert hatten.

[2]) Pelet Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, S. 27, Dresden 1910. Donnan und Harris, Journ. Chem. Soc. **99**, 1544 (1911). Knecht, Soc. of Dyers and Colorists (1909), Nr. 7. W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 488 (1910).

von etwa $10^0/_0$ übereinstimmen. Die Werte von Λ für die drei Farbstoffe von Frl. Beger in Abhängigkeit von der dritten Wurzel aus $1000\,\eta$ sind in Fig. 1 dargestellt (für 25° C.).

Durch graphische Extrapolation (Fig. 1) würde sich für Benzopurpurin $4B$ der Wert $\Lambda_\infty = 105$ ergeben und aus $\Lambda_\infty = l_A + l_K$ für l_A: 51·5 in genügender Übereinstimmung mit dem Mittelwert aus der Überführung im U-Rohr $l_A = 47{\cdot}9$. Bei Kongorot findet man für Λ_{32} aus Fig. 1 den extrapolierten Wert 49, während Biltz den Wert 58·7

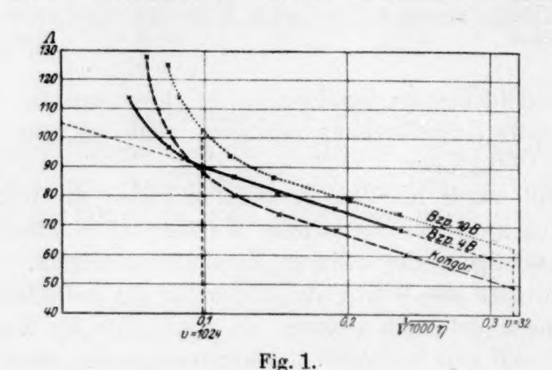


Fig. 1.

angibt. Selbst bei relativ hoher Konzentration finden sich Werte der Leitfähigkeit, die durchaus nicht mit den osmotischen Messungen in Einklang stehen, wie gezeigt werden soll.

4. Theoretisches.

Um die Frage zu prüfen, ob durch Annahme von Aggregation und Mizellbildung die oben erwähnten Widersprüche gelöst werden können, wurde folgende Betrachtung angestellt.

Voraussetzungen: 1. Alle Natriumionen, ferner alle negativ geladenen Teilchen [gleichgültig, ob wahre Farbstoffionen oder Aggregate von solchen, die Natrium in undissoziiertem Zustande enthalten können, (Mizellionen)] wirken im Osmometer entsprechend ihrer Gesamtteilchenzahl.

2. Alle Farbstoffteilchen sind entweder als echte Ionen oder als negativ geladene Teilchen vorhanden (Aggregate oder Mizellionen) ganz oder teilweise dissoziiert, z. B. als $Cg'' + 2Na^{\cdot}$,

$$[Cg_2Na_3]' + Na^{\cdot}$$

oder

$$[Cg_4Na_5]''' + 3Na^{\cdot} \ldots,$$

allgemein als

$$\boxed{m\,Cg + (2m - n)Na}^{[1])\,n-} + n\,Na^{\cdot},$$

worin $CgNa_2$ ein undissoziiertes Molekül des Farbstoffes bedeutet und Cg'' das echte Farbstoffion.

3. Alle Anionen, echte Ionen, Mizellionen oder negativen Molekularaggregate besitzen eine Beweglichkeit, die im Mittel gleich der experimentell gefundenen ist.

In obiger graphischer Darstellung ist die Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der dritten Wurzel der Äquivalentkonzentration eingetragen. Zur Veranschaulichung ihrer Bedeutung ist es zweckmässig, sich in bekannter Weise[2]) ein Grammäquivalent des Farbstoffes in V Litern gelöst und zwischen ausgedehnten Elektroden von 1 cm Abstand gebracht, zu denken. Dann ist Λ_v die Leitfähigkeit (in reziproken Ω) von V Litern der Lösung, die stets $^1/_2$ Mol Farbstoff enthält. Die Messung des osmotischen Druckes hat ergeben, dass der Wert $P \cdot V$ annähernd konstant ist, und zwar so gross, als ob der Farbstoff in undissoziierte Moleküle zerfallen wäre.

Daraus ergibt sich die osmotisch wirksame Teilchenzahl für 1 Mol (in V Litern) zu N (Avogadrosche Zahl) oder für $^1/_2$ Mol in (V Litern) zu $\frac{N}{2}$.

Ist a die Zahl der Mizellionen, b die der Natriumionen, dann ist wie aus osmotischen Messungen folgt:

$$a + b = \frac{N}{2}\text{[3])}. \qquad (1)$$

$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist in vorliegender Betrachtung ein Mass für die Zahl der freien elektrischen Ladungen, im Vergleich zur Zahl der bei voll-

---

[1]) Der umrahmte Teil bedeutet hier, wie an anderen Stellen, das Symbol einer Mizelle (vgl. Zsigmondy, Fundamentalbegriffe, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 292 ff.), die man sich aus kompletten Farbstoffmolekeln und Farbstoffionen zusammengesetzt denken kann oder auch aus Farbstoff- und Natriumionen. Über die Anordnung der Mizellkomponenten sagt das Symbol nichts aus.

[2]) Vgl. z. B. W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 383 und F. Förster, Elektrochemie, III. Aufl., Leipzig 1922.

[3]) Dies gilt nur annähernd, die Folgerungen werden aber durch die Abweichungen von $\frac{N}{2}$ nicht berührt.

ständigem Zerfall in echte Ionen möglichen Gesamtzahl der Ladungen[1]) oder freien Valenzen.

Die Zahl der freien Valenzen im Volumen V sei $= Z_v$
" " " " " bei der Verdünnung unendlich $= Z_\infty$.

Z_∞ ist aber bei Lösungen, die ein Äquivalent des Farbstoffes enthalten, gleich $2N$. Weil aus jedem Molekül $2 Na^{\cdot} + 1 Cg''$ werden, ist die Zahl der Ladungen (+ und —) gleich $4N$ für 1 Mol und $2N$ für ein Gramm-Äquivalent, dasselbe gilt auch, wenn $x Cg''$ zu einem Komplex vereinigt sind[2]).

α gibt also das Verhältnis der freien Valenzen bei der Verdünnung V zur Zahl der Valenzen bei der Verdünnung ∞ an

$$Z_v = 2N\alpha. \tag{2}$$

Da das Anion n-wertig angenommen wird, das Natriumion aber einwertig ist, so ergibt sich

$$Z_v = a \cdot n + b \tag{3}$$

und aus (2) und (3)

$$an + b = 2N\alpha$$

oder

$$\alpha = \frac{an + b}{2N}. \tag{4}$$

Weiterhin ist wegen der Elektroneutralität der Lösung

$$b = na. \tag{5}$$

Aus (5) und (4) ergibt sich

$$\alpha = \frac{an}{N},$$

ferner aus (1) und (5)

$$a = \frac{N}{2(n+1)}.$$

Durch Einsetzen des letzten Wertes erhalten wir

$$\alpha = \frac{n}{2(n+1)} \quad \text{oder} \quad n = \frac{2\alpha}{1 - 2\alpha}. \tag{6}$$

---

[1]) Nur zutreffend, wenn die Beweglichkeit der Ionen und Mizellionen bei gleicher Temperatur trotz wechselnder Konzentration unverändert bleibt.

[2]) Daraus folgt schon, dass die Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Verdünnungen nicht mit den osmotischen in Einklang zu bringen sind.

Dieser Wert in (5) eingesetzt und mit (1) kombiniert gibt

$$a = \frac{N}{2}(1 - 2\alpha) \qquad (7)$$

und

$$b = N\alpha. \qquad (8)$$

Man sieht aus (6), dass Werte für α, die grösser als 0·5 sind, zu negativen Werten für n führen würden, also unmöglich sind.

Dagegen würden kleinere Werte für α reale Zahlen für a und b ergeben, z. B. für $\alpha = 0{\cdot}4$ würde $n = 4$, $b = 0{\cdot}4\ N$ und $a = 0{\cdot}1\ N$, was einer Lösung entsprechen könnte, die die Mizellen

$$\boxed{5\,Cg + 6\,Na}^{''''}\,[1] + 4\,Na^{\cdot}$$

enthielte.

Nun sind aber alle beobachteten α-Werte höher als 0·5, so dass die Rechnung zu unmöglichen Zahlen für n führt, nicht nur für kleine Konzentrationen, sondern im ganzen Messungsbereich.

Man sieht daraus, dass die klassische Theorie der Elektrolyte, selbst wenn sie auf Molekülaggregate erweitert wird, die Diskrepanz zwischen den Beobachtungen von osmotischem Druck und Leitfähigkeit bei Kongorot nicht zu beseitigen vermag.

Ehe die Notwendigkeit der Anwendung einer neuen Theorie der Elektrolyte diskutiert wird, ist es erforderlich, sich zu fragen, ob nicht eine der Voraussetzungen der vorliegenden Ableitung unzutreffend ist.

Zunächst sei nochmals die Frage der osmotischen Wirksamkeit der Natriumionen erörtert. Dass diese wirksam sind, ergibt sich nicht nur aus den Versuchen von W. Biltz, sondern auch aus denen von Frl. Beger über Benzopurpurin $10B$, ferner aus der annähernden Gültigkeit der Donnanschen Theorie der Membrangleichgewichte, welche bei Kongorot wenigstens qualitativ bestätigt ist[2], und die Annahme, dass die frei dialysierenden Ionen osmotisch wirksam sind, zur Grundlage hat. Dass nicht alles Natrium osmotisch wirksam zu sein braucht, ersieht man aus dem am Schluss meiner Rechnung gegebenen Zahlenbeispiel.

Das in dem Mizellion

$$\boxed{5\,Cg + 6\,Na}^{''''}$$

[1] Vgl. Fussnote 1 auf S. 217.

[2] Vgl. F. G. Donnan und A. J. Allmand, Journ. Chem. Soc. **105**, 1942 (1919); ferner W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 625 (1913).

enthaltene Natrium kann als „undissoziiert" oder „eingeschlossen" keinen osmotischen Druck ausüben.

Würden also die α-Werte kleiner als 0·5 sein, so liesse sich die Zusammensetzung der Mizelle auf Grund obiger Gleichungen berechnen. Dass die osmotischen Werte annähernd Gleichgewichtswerte darstellen, ergibt sich aus ihrer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gefrierpunktsmethode (siehe weiter unten).

Nun liegt es sehr nahe, die α-Werte für unrichtig anzusehen. $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ würde kleiner werden, wenn Λ_∞ grösser würde und in der Tat finden sich in der Kolloidliteratur mehrfach Angaben über ungewöhnlich grosse Wanderungsgeschwindigkeiten von Mizellionen[1]). Das sind aber Rechenergebnisse, die mit den experimentell gefundenen Werten durchaus nicht im Einklang stehen[2]).

Bei Kongorot und Benzopurpurin kann es wohl sein, dass der durch Extrapolation gefundene Wert Λ_∞ etwas zu klein ist, und dass die Überführung im U-Rohr bei hohen Verdünnungen zu etwas höheren Zahlen für Λ_∞ führen könnte, diese würden aber die Unstimmigkeit zwischen osmotischem Druck und Leitfähigkeit nicht beseitigen können.

Man kann auch annehmen, dass die Λ_v-Werte zu hoch sind; bei Leitfähigkeitsmessungen wird allgemein mit Wechselstrom gearbeitet, und dieser könnte vielleicht auf die Mizellionen vorübergehend desaggregierend oder dissoziierend wirken. Die vorläufigen Versuche von Dr. Thiessen sprechen aber dafür, dass die Leitfähigkeit bei Gleichstrom nicht viel kleiner ausfällt als bei Messung mit Wechselstrom. Ebenso würde die Berücksichtigung des Anteils der unbedeutenden Verunreinigungen der Farbstoffe auf die Leitfähigkeit nur zu kleinen Korrekturen führen.

Was endlich die Messungen des osmotischen Drucks anlangt, so verdienen sie viel mehr Zutrauen als ihnen zuweilen entgegengebracht wird; die Bestimmungen der Gefrierpunkterniedrigung, die Dr. E. Joël auf meinen Vorschlag hin an Kongorotlösungen durchgeführt hat, stehen in annähernder Übereinstimmung mit den Ergebnissen der direkten osmotischen Messungen und führen gleichfalls zu dem Resultat, dass Kongorot sich osmotisch annähernd so verhält, als ob es nur wenig dissoziiert und in Moleküle zerfallen im Wasser gelöst wäre.

[1]) Wo. Pauli und Matula, Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1907); Pauli und Walther, Koll. Beihefte **17**, 256 (1922).

[2]) Martin Biltz, Inaug.-Diss., Göttingen; Wintgen und M. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 412 (1923).

Tabelle 3.

Mol pro Liter	$\Delta_{beob.}$	$NaCl$-Korrektur [1]	$\Delta_{korr.}$	$\Delta_{ber.}$ [2]	Bemerkungen
0·04310	0·117	0·036	0·081	0·079	
0·02873	0·083	0·024	0·059	0·053	
0·02155	0·063	0·018	0·045	0·040	
0·01760	0·035	—	—	0·033	dialysiert [3]
0·01263	0·040	0·011	0·029	0·024	
0·01006	0·020	—	—	0·019	dialysiert
0·00760	0·018	—	—	0·014	„

Wir stehen also vor dem Ergebnis, dass sowohl die osmotischen Messungen wie auch die Leitfähigkeitsbestimmungen Zutrauen verdienen, dass aber beide mit den Vorstellungen der klassischen Theorie nicht gleichzeitig in Einklang zu bringen sind.

Nur eine Annahme scheint diesen Widerspruch beheben zu können: Ein Teil der Natriumionen der Mizelle kann so gebunden sein, dass er zwar am Elektrizitätstransport teilnimmt, aber osmotisch unwirksam bleibt. Mehrere Vorstellungen über die Art der Bindung sind möglich, von denen zwei hier erwähnt seien: die eine nimmt an, dass die abdisszoiierten Natriumionen in den z. B. schwammig gedachten Mizellionen zum Teil eingeschlossen sind, derart, dass sie beim Durchgang des elektrischen Stromes sich am Elektrizitätstransport beteiligen, osmotisch aber nicht wirksam sind.

Eine andere Erklärung könnte auf Grund der Debye-Hückelschen Elektrolyttheorie [4] gesucht werden, indem man annimmt, dass die Anionen (eventuell mit Kationen) sich zu polyvalenten Mizellionen vereinigen und die Erniedrigung des osmotischen Drucks nicht nur auf die durch Aggregation verminderte Teilchenzahl, sondern auch auf die elektrische Anziehung zwischen diesen Mizellionen und den Natriumionen zurückzuführen sei.

Nach mündlicher Mitteilung von Herrn Dr. E. Hückel ist es möglich, durch passende Wahl der Zusammensetzung und Grösse der Mizellionen das Produkt $P.V$ über ein grösseres Konzentrationsgebiet als wenig veränderlich zu berechnen und mit den beobachteten Werten des osmotischen Drucks in Einklang zu bringen.

Wenn man der Einfachheit halber annimmt, dass die Mizellionen

[1] Für den 2% betragenden $NaCl$-Gehalt des Farbstoffes.

[2] Aus dem Formelgewicht berechnet.

[3] Für die dialysierte Lösung keine Korrektur.

[4] P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185 und 305 (1923).

kein Natrium enthalten[1]), und ihre Zusammensetzung von der Konzentration unabhängig ist, so wird man zu einer Ladung der Mizellionen von etwa 10 bis 20 Elementarladungen und einem ungefähren Radius von 10^{-7} cm geführt.

Aus der Theorie würde folgen, dass für kleinere Konzentrationen das Produkt $P . V$ ansteigt und für unendliche Verdünnung einen Grenzwert erreicht, der höher liegt, als aus dem Formelgewicht berechnet wird und im übrigen durch die Zahl der sich zu einem Mizellion vereinigenden Anionen (und der Natriumionen) bestimmt ist.

Was die Leitfähigkeit betrifft, so ist es nach der Debye-Hückelschen Theorie nicht möglich, aus Beobachtungen über den osmotischen Druck auf die Konzentrationsabhängkeit der Leitfähigkeit anders als der Grössenordnung nach zu schliessen, denn die Änderung der Leitfähigkeit wird nach dieser Theorie allgemein nicht nur auf eine Änderung der Zahl der freien Ladungen, sondern auch auf eine Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration zurückgeführt. Für diese Änderung sind neben den Ladungen und der Grösse der Ionen die Verhältnisse ihrer Beweglichkeiten massgebend, welche beim osmotischen Druck keine Rolle spielen. Im übrigen sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bei kleinen Konzentrationen noch nicht ausreichend, um endgültige Schlüsse ziehen zu können.

Ich möchte hierzu noch bemerken, dass eine Mizelle, die aus 5 bis 20 auch 20 bis 40 Molekülen besteht, durchaus mit den übrigen Eigenschaften der Lösungen dieser Farbstoffe in Einklang zu bringen ist, viel besser als die Annahme des Zerfalls in einfache Moleküle und Ionen.

5. Über den Zerteilungszustand der Farbstofflösungen.

a) Ultrafiltration.

Schon aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass unsere Farbstofflösungen nicht, wie man häufig angenommen hat, Einzelmoleküle- und Ionen als wesentliche Bestandteile enthalten, sondern Aggregate, die elektrolytisch dissoziert sind. Die Messungen des osmotischen Drucks und der Leitfähigkeit deuten zwar an, dass die Lösungen sich weitgehend wie die von starken Elektrolyten verhalten, ermöglichen vorläufig aber keinen bestimmten Rückschluss auf den eigentlichen Zerteilungsgrad. Um Anhaltspunkte darüber zu erhalten, müssen andere Merkmale herangezogen werden.

[1]) Dafür spricht der hohe Absolutwert der Leitfähigkeit.

Dass die reinen Lösungen sehr feinteilig sind, geht schon aus dem Aussehen im Ultramikroskop hervor. Frisch bereitet und genügend verdünnt, erscheinen sie fast optisch leer; Elektrolytzusatz und Alterung bewirken, wie schon W. Biltz gefunden hat, das Auftreten von Submikronen.

Frl. Beger[1]) beobachtete bei Benzopurpurin 4*B* folgendes:

„Eine frisch bereitete 0·01%ige Lösung von reinem Benzopurpurin 4*B* ist fast optisch leer; die genau gleich hergestellte Lösung eines Grüblerschen technischen Präparates zeigt im Ultramikroskop kleine grüne Nadeln. Fügt man Kochsalzlösung zu der reinen Farbstofflösung, und zwar 0·5 ccm einer 1 norm. $NaCl$-Lösung auf 10 ccm 0·01%ige Farbstofflösung, so beobachtet man unmittelbar nach dem Durchmischen kleine grüne Nadeln, die sich bei weiterem Elektrolytzusatz stark vermehren.

Der dispersitätsverringernde Einfluss der Zeit, sogenannte Alterungserscheinungen, wurden beim Benzopurpurin 4*B* deutlich beobachtet; die ursprünglich annähernd optisch leere 0·01%ige Lösung zeigt nach drei Monaten zahlreiche Nadeln[2]). — Konzentrationserhöhung durch Ultrafiltration begünstigt ebenfalls die Bildung ultramikroskopisch sichtbarer Teilchen. Filtriert man eine Benzopurpurinlösung durch einen Ultrafeinfilter bis zur Dickflüssigkeit und bringt hernach den Rückstand mit staubfreiem H_2O annähernd auf die Konzentration der Ausgangslösung, ohne zu erwärmen, so beobachtet man unter dem Ultramikroskop zahlreiche kleine grüne Nadeln.

Kongorot in reiner Lösung erscheint optisch leer; erst ein bedeutend höherer Elektrolytzusatz als bei Benzopurpurin 4*B* bewirkt das Auftreten runder Beugungsscheibchen. Ähnlich verhält sich Benzopurpurin 10*B*. Die Lösungen von Kongorubin und Bordeaux extra zeigen ebenfalls nur ganz geringe optische Heterogenität.“

Sprechen also die ultramikroskopischen Untersuchungen für grosse Feinteiligkeit der untersuchten reinen Farbstofflösungen, so lässt die Ultrafiltration beträchtliche Unterschiede erkennen, die zunächst auf Verschiedenheiten im Dispersitätsgrade hinweisen.

Frl. Beger hat zunächst eine Reihe von Farbstofflösungen des Handels untersucht und schreibt darüber folgendes:

„Zahlreiche Versuche von W. Biltz über Dialyse von Farbstofflösungen[3]), zusammen mit den Ergebnissen früherer Forscher, ermöglichte ihm die Aufstellung einiger grundlegender Gesetzmässigkeiten, die schon in der Einleitung erwähnt wurden. An Einflüssen konstitutiver Art, welche die Wirkung der Atomzahl überlagern, ist vor allem der Einfluss der Sulfogruppe zu nennen, der deutlich verstärkend auf die Dialysierbarkeit wirkt.

Während Dialysierversuche nur einen allgemeinen Überblick über den Zustand von Farbstofflösungen geben, ermöglicht die Methode der Ultrafiltration eine feinere Unterteilung der einzelnen Klassen, neben einer bedeutend vereinfachten und weniger zeit-

---

[1]) Inauguraldiss. Göttingen 1923.

[2]) Vgl. Biltz und Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 490 (1910).

[3]) Van Bemmelen-Gedenkboek, S. 108 bis 120 (1910).

Tabelle 4.

Farbstoff	Atom-zahl	Filter I	Filter II	Bemerkung
		filtriert		
Nitrofarbstoffe				
Naphtholgelb . . .	27	glatt durch[1]	glatt durch	
Monazofarbstoffe				
Echtrot *A*	41	spurenweis[2]	nicht	1 Sulfogr.
Bordeaux *R* extra .	45	ziemlich gut[3]	spurenweis	
Kristallponc. 6*R* . .	45	ziemlich gut	spurenweis	
Erika *BN*	60	mässig	nicht	
Benzidinfarbstoffe				
Chrysamin *b* . . .	54	mässig[4]	nicht	
Toluylenorange. . .	61	mässig	spurenweis	
Kongorubin	69	mässig	spurenweis	
Kongoorange . . .	69	mässig	spurenweis	
Kongo.	70	mässig	spurenweis	
Benzopurpurin 4*B* .	76	nicht	nicht	
Polyazofarbstoffe				
Bismarkbraun . . .	44	ziemlich gut	mässig	nicht auswaschbar (basisch)
Karbazolgelb *W* . .	53	mässig	sehr schlecht	
Tuchrot 3*bA* . . .	54	nicht	nicht	
Anthracengelb . . .	55	schlecht	nicht	
Diamantschwarz *F* .	61	sehr schlecht	nicht	
Wollschwarz 6*B* . .	71	spurenweis	nicht	
Naphtholschwarz *B* .	71	glatt	mässig	4 Sulfogr.
Chrysophenin *B* . .	72	spurenweis	nicht	
Kolumbingrün . . .	79	spurenweis	nicht	
Kolumbinschwarz *R* .	93	nicht	nicht	
Pyrazolon- und Stilbenfarbstoffe				
Tartrazin *O*. . . .	43	glatt	mässig	2 Sulfogr.
Curcumin *S*. . . .	69	glatt	ziemlich gut	4 Sulfogr.

[1]) D. h., geht durch das Filter ohne Rückstand zu hinterlassen.
[2]) D. h., das Filtrat ist nur schwach gefärbt.
[3]) D. h., hinterlässt etwas Rückstand auf dem Filter.
[4]) D. h., hinterlässt mehr Rückstand als bei 3.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Farbstoff	Atomzahl	Filter I	Filter II	Bemerkung
		filtriert		
Primulinfarbstoffe				
Primulin	64	mässig	schlecht	
Alizarinfarbstoffe				
Alizarinroth *WS* . .	30	glatt	glatt	
Thiazine, Safranine				
Methylenblau . . .	37	glatt	glatt	
Safranin	47	glatt	glatt	
Chinolin- und Acridinfarbstoffe				
Phospin	26	glatt	glatt	
Chinolingelb. . . .	47	glatt	glatt	
Malachitgrünfarbstoffe				
Äthylgrün	68	glatt	mässig	
Guineagrün	86	glatt	schlecht	
Patentblau	89	glatt	nicht	
Rosanilinfarbstoffe				
Fuchsin	44	glatt	ziemlich gut	
Kristallviolett . . .	59	glatt	mässig	
Wasserblau 6*B* . .	84	glatt	nicht	
Phtaleine				
Eosin	37	glatt	ziemlich gut	
Rose Bengale . . .	37	glatt	ziemlich gut	
Galleïn	39	glatt	mässig	
Echtsreviolett. . . .	69	glatt	sehr schlecht	

Bezeichnung der Feinfilter.

I.	*Sa* 3 α	13. 5. 21.	55%	17° 5′
II.	*Sa* 3 α U_m	23. 6. 21.	57%	13° 19′
III.	*Sa* 2 α	2. 7. 21.		124′

raubenden Arbeitsweise. Es wurde der bekannte Filtrationsapparat nach Zsigmondy[1]) verwendet. Die bis jetzt im Handel erhältlichen Membranfilter hatten für die in Betracht kommende Grössenordnung der Farbstoffteilchen eine zu grosse Porenweite. Dagegen erwiesen sich als sehr geeignet die neuen Ultrafeinfilter[2]), welche mir Herr Prof. Zsigmondy in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte. Sie werden vorläufig gekennzeichnet wie die Membranfilter durch die Zeit, in welcher 100 ccm H_2O unter 12 mm Vakuum hindurchfiltrieren. Ultrafeinfilter sind in abstufbarer Filtrationsgeschwindigkeit und abstufbarer Porengrösse herstellbar. Zum besseren Verständnis des Folgenden seien hier kurz einige Einzelheiten über das Aussehen der Ultrafeinfilter erwähnt. Das makroskopische Bild zeigt wabenförmige Struktur. Unter Wabenwänden sind die Begrenzungslinien der einzelnen Waben gegeneinander verstanden. Die Wände sind im allgemeinen durchlässiger als das Wabeninnere, was ohne weiteres aus dem durch Filtration geeigneter Farbstofflösungen erhaltenen Bild des darunter liegenden Papierfilters hervorgeht. Durch die dichteren Filter war es möglich, Farbstofflösungen, die als kristalloid gelöst gelten, zum Teil oder vollständig zurückzuhalten. Die einzelnen Lösungen waren aus Farbstoffen des Handels (Grübler) hergestellt durch Erwärmen im Wasserbad; die Konzentration betrug meist 0·1%. Im einzelnen sind die Versuchsergebnisse in beiliegender Tabelle angeführt.

Die meisten der sauren Farbstoffe sind durch Filtration grösserer Mengen H_2O wieder durchs Filter waschbar. Sehr viel leichter lässt sich das Durchwaschen bewirken durch Filtration einiger ccm Alkohol. Basische Farbstoffe lassen sich weder durch Wasser, noch durch Alkohol wieder ganz auswaschen. Als einfaches Kriterium für die Durchlässigkeit eines Filters für verschiedene Farbstofflösungen erwies sich die Anfärbung des darunterliegenden Papierfilters. Nebenbei erwähnt sei als Vorlesungsversuch die fraktionierte Filtration eines Gemisches von Benzopurpurin 4*B*, Wollschwarz 6*B* und Kongorot. Ein für Benzopurpurin 4*B* undurchlässiges Feinfilter lässt aus oben erwähntem Gemisch Wollschwarz 6*B* und Kongo hindurchfiltrieren, während ein roter Niederschlag von Benzopurpurin 4*B* zurückbleibt. Durch Anwendung eines dichteren Filters kann aus dem obigen violetten Filtrat das Wollschwarz 6*B* entfernt werden; man erhält ein rein rotes Filtrat, das nur Kongorot enthält. Diese Methode ermöglicht auf rein mechanische Art die Trennung eines Gemisches, zu dessen Zerlegung auf chemischem Weg wir bis jetzt noch keine Methode kennen.

b) Ultrafiltration von reinen Farbstofflösungen.

Die Ultrafiltration der gereinigten Farbstofflösungen ergaben zum Teil Bestätigung, zum Teil Erweiterung der oben erhaltenen Resultate. Eine 0·5%ige Lösung von Benzopurpurin 4*B* wird von einem 19′ Filter glatt zurückgehalten, lässt sich hernach von der Filteroberfläche entfernen, wobei nur eine leichte Färbung der Wabenwände zurückbleibt. Eine ebenfalls 0·5%ige Lösung von Kongorot geht merkbar durch das Filter hindurch, hinterlässt aber noch abwaschbaren Rückstand. Benzopurpurin 10*B* in gleicher Konzentration geht stark durch das Filter hindurch, ohne Rückstand zu hinterlassen. Es lässt sich also bezüglich des Dispersitätsgrades folgende Reihenfolge aufstellen:

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 447 (1913).

2) Noch nicht veröffentlicht.

	Benzo-purpurin 4 *B*	Kongorot	Benzo-purpurin 10 *B*
Atomzahl	(76)	(70)	(78)

Die hohe Zerteilung des Benzopurpurins 10 *B* überrascht insofern, als seine Atomzahl grösser ist als die des Benzopurpurins 4 *B*. Anzunehmen ist, dass hier konstitutive Einflüsse wesentlich sind, vermutlich löslichkeitserhöhende Wirkung der Methoxylgruppe. (Vgl. darüber die Arbeiten von W. Schulemann.)

Bordeaux extra und Kongorubin sind, was Dispersität anbelangt, kaum merkbar verschieden. Unterschiede sind jedoch mit Hilfe der Ultrafiltration feststellbar. Kongorubin geht schwach durch die Wabenwände eines 20'-Filters, während Bordeaux extra deutlich durch Wabenwände und Wabeninneres filtriert."

Eigene Versuche mit Ultrafeinfiltern haben bezüglich der reinen Farbstoffe zu ganz ähnlichen Ergebnissen geführt, über die ich in einer anderen Abhandlung berichten werde. Stets erweist sich Benzopurpurin 4*B* so, als ob es viel gröber zerteilt wäre wie Kongorot, trotzdem sich beide bei Leitfähigkeits- und osmotischen Messungen sehr gleichartig verhalten; Benzopurpurin 10*B* passiert die Feinfilter etwas leichter als Kongorot.

Man könnte daraus und aus den osmotischen Messungen auf grössere Hydrophilie des Farbstoffes Benzopurpurin 10*B* schliessen.

Bei Fällungsversuchen mit Natriumchlorid erweist sich aber das Kongorot als schwerer fällbar. Die Fällungswerte von Frl. Beger sind in folgender Tabelle 5 mit anderen Werten zusammengestellt.

Tabelle 5.

Hydrosol	Konzentration in %	Fällungswert in Millimol/Liter
Kolloidales Gold. .	0·005	24
Kongorubin . . .	0·1	105
Benzopurpurin 4 *B* .	0·1	105
Benzopurpurin 10 *B*	0·1	480
Kongorot	0·1	980

Es sei hier noch mitgeteilt, dass nach sorgfältigen potentiometrischen Messungen der Hydrolysengrad der Farbstofflösungen ein sehr geringer ist. Die Werte finden sich in Tabelle 6. Der starke Anstieg der Leitfähigkeit bei grosser Verdünnung ist wohl kaum auf Hydrolyse zurückzuführen.

Tabelle 6.

Farbstoff	C	$[H^\cdot]$	$[OH']$	Hydrgrad
Benzopurpurin $4B$ . .	0·001381	$1{\cdot}507 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}8427 \cdot 10^{-7}$	0·0061
Kongo	0·001437	$2{\cdot}148 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}5912 \cdot 10^{-6}$	0·041
Benzopurpurin $10B$ . .	0·001323	$2{\cdot}986 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}4253 \cdot 10^{-6}$	0·032
„ $10B$ . .	0·006746	$3{\cdot}170 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}4006 \cdot 10^{-6}$	0·0059

C = Normalität der Farbstofflösungen.

$H^\cdot$ = Konzentration der Wasserstoffionen.

OH' = Konzentration der Hydroxylionen.

$$\text{Hydrgrad} = \frac{100\,[OH']}{C}.$$

6. Versuche, die Wertigkeit des Molekularaggregats und das elektrische Äquivalent zu bestimmen.

Die Ostwald-Waldensche Regel über den Abfall der Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Konzentration ist schon von W. Biltz auf hochmolekulare Disazofarbstoffe angewandt worden. Seiner Mitteilung[1] entnehme ich folgende Werte für $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$.

	gef.	ber.
Kongorot (Salz einer Disulfosäure)	38	20
Brillantkongo (Salz einer Trisulfosäure . . .	52	30
Chicagoblau (Salz einer Tetrasulfosäure) . .	44	40
Frl. Beger fand für Kongorot	38	
„ Benzopurpurin $4B$ . .	32	
„ „ $10B$ . .	40	

Danach könnte es erscheinen, als ob das Kongorot in Wasser als stark dissoziierendes vierwertiges Doppelmolekül gelöst wäre. Die Anwendung der Regel auf Kolloide erfordert aber grosse Vorsicht; ich erinnere daran, dass bei Natriumoleat für $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ auch der Wert 40 gefunden wurde[2], dagegen bei den Natriumsalzen der mittleren Fettsäuren $C_7H_{14}O_2$ bis $C_{10}H_{20}O_2$ der Wert 10, entsprechend der Regel[3].

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 101 (1911).
[2] Leeten, Inaug.-Diss., Göttingen 1922.
[3] Müller von Blumenkron, Inaug.-Diss., Göttingen 1921.

7. Elektroäquivalent.

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass man durch Bestimmung der pro Faraday überführten Kolloidmenge nach der Hittorfschen Methode im Verein mit anderen Methoden bei elektrolytähnlichen Kolloiden zur Ermittlung des durchschnittlichen Verhältnisses $\frac{\text{Masse}}{\text{Ladung}}$ der Mizelle und damit zur Bestimmung einer Grösse „Äqu“ gelangen kann, die ich damals als „elektrochemisches Äuivalent“ bezeichnet habe[1]. Da das Wort elektrochemisches Äquivalent aber in der Elektrochemie eine bestimmte Bedeutung gewonnen hat, so scheint mir die Bezeichnung Elektroäquivalent geeignet.

Das Elektroäquivalent ist also das auf Gramme oder Mole bezogene durchschnittliche Verhältnis $\frac{\text{Masse}}{\text{Ladung}}$ der Mizelle (oder auch $\frac{\text{Mole}}{\text{Valenz}}$ der Mizelle), wobei der Berechnung die Masse der in den Kolloidteilchen enthaltenen wasserfreien Substanz, welche den wesentlichen Bestandteil des betreffenden Kolloids ausmacht, zugrunde gelegt ist[2]) und die Ladung in Faraday gemessen wird.

R. Wintgen hat dann noch einen unabhängigen Weg gefunden, aus Leitfähigkeitsmessungen die erwähnte Grösse „Äqu“ zu ermitteln. Er nennt sie Äquivalentaggregation und bezeichnet sie mit A[3]. Je nachdem das A aus der Leitfähigkeit oder Überführung bestimmt ist, unterscheidet Wintgen zwischen A_L und $A_Ü$. Meist stimmen die Werte von A_L recht gut mit den Werten von $A_Ü$ überein, was von Wintgen und Mitarbeitern[4] an einer grossen Zahl von Messungen bei der kolloidalen Zinnsäure, bei Eisenoxyd und Chromoxyd, ferner von Behre[5] am Vanadinpentoxyd und Cassiusschen Purpur nachgewiesen wurde.

Es lag nahe, auch die Elektroäquivalente bei Farbstoffen zu ermitteln; zur vorläufigen Orientierung teile ich einige Werte, welche sich aus den Versuchen von Frl. Beger berechnen lassen, hier mit.

---

[1] Die Ableitung der Formel zur Bestimmung der Grösse „Äqu“ habe ich mitgeteilt in der letzten Arbeit meines leider zu früh verstorbenen Schülers G. Varga, der mit Hilfe der neuen Methode eine Reihe bemerkenswerter Ergebnisse an der kolloiden Zinnsäure erzielt hat, die später durch Wintgen und Littmann bestätigt wurden.

[2] Bei kolloider Zinnsäure, also SnO_2, Eisenoxyd, Fe_2O_3, usw. Rechnet man auf Mole, so ist das einfache Formelgewicht SnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 usw. der Rechnung zugrunde gelegt.

[3] Dieser Wert bezieht sich stets auf Mole Anhydrid.

[4] R. Wintgen, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 238 (1922); ferner R. Wintgen und M. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 403 (1924); R. Wintgen und Löwenthal, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 378–396 (1924).

[5] Inaug.-Diss., Göttingen 1924.

Tabelle 7.

	Molarität 10^3	$A_Ü$	A_L
I	1·022	0·777	0·61
II	5·967	1·97	0·74

Der hohe Wert für $A_Ü$ in Reihe II ist offenbar auf eine während der Überführung eingetretene Aggregation des in übersättigter Lösung befindlichen Benzopurpurins zurückzuführen. Leider liegen noch zu wenige Versuche auf diesem Gebiete vor, um bestimmteres über das Elektroäquivalent mitteilen zu können. Einem A-Wert von 0·75 würde eine Mizelle der Zusammensetzung

$$\boxed{3\,Cg + 2\,Na}_{n}^{4n-} + 4n\,Na^{\cdot}$$

entsprechen, wobei n eine kleine Zahl, auch 1, sein kann.

Diese Werte sind berechnet unter der Annahme, dass die Beweglichkeiten unabhängig von der Konzentration sind, und zwar ist für das Anion die im U-Rohr beobachtete Beweglichkeit und für das Natriumion die Beweglichkeit 53 zur Berechnung benutzt. Nach der Theorie von Debye-Hückel sind aber die Wanderungsgeschwindigkeiten abhängig von der Konzentration, und es wäre daher richtiger, die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bei der betreffenden Konzentration einzusetzen. Die Beweglichkeit bei der betreffenden Konzentration lässt sich für das Mizellion im U-Rohr bestimmen. Für das Natriumion ist sie unbekannt; nimmt man an, dass sie im Verhältnis der Leitfähigkeiten $\frac{A_v}{A_\infty}$ vermindert ist, so erhält man für A Werte, die nur wenig von 0·5 abweichen, d. h. es wäre wenig oder kein Natrium eingeschlossen. Diese Dinge müssen noch näher untersucht werden.

8. Gegenseitige Fällung.

Es ist schon lange für wahrscheinlich angesehen worden, dass das Optimum der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide gerade dort liegt, wo die elektrischen Ladungen der Kolloide sich neutralisieren[1]). R. Wintgen und H. Löwenthal[2]) haben neuerdings

[1]) Siehe Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl., S. 81, Leipzig.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 109, 378—396 (1924); Löwenthal, Inaug.-Diss., Göttingen 1924.

diese Annahme weitgehend bestätigt bei der Fällung von zwei Zinnsäurehydrosolen (Sol_{100} und Sol_{50}) mit neun verschiedenen Chromoxydhydrosolen, deren A-Werte verschieden und genau bekannt waren.

Nach diesen Versuchen fällen sich solche Mengen Zinnsäure- und Chromoxydhydrosole gegenseitig und vollständig, die einander in bezug auf die elektrische Ladung äquivalent sind, wobei das so definierte kolloidchemische Äquivalent weitgehend verschieden ist von dem chemischen Äquivalent der betreffenden Stoffe.

Ist A_1 das in Molen ausgedrückte Elektroäquivalent (Äquivalentaggregation) des positiven kolloiden Chroms, A_2 das der negativen Zinnsäure, so fällen A_1-Mole kolloides Cr_2O_3, A_2-Mole kolloide Zinnsäure optimal und vollständig. Aus derartigen Fällungsversuchen lässt sich leicht das Elektroäquivalent der Zinnsäure A_F bestimmen[1]; es fand sich in vollständiger Übereinstimmung mit den A_2-Werten.

Diese Gesetzmässigkeit wird aber nur dann zutreffen, wenn die intermizellare Flüssigkeit keine die Kolloidreaktion beeinflussende Elektrolyte[2]) enthält und nicht gewöhnliche Adsorption des einen Kolloids durch das andere sich der elektrochemischen Kolloidreaktion überlagert.

Ich schlug Herrn Löwenthal vor, die gegenseitige Fällung von kolloidem Chromoxyd und Kongorot, Benzopurpurin $4B$ und $10B$ näher zu untersuchen, und so die A_F-Werte dieser Farbstoffe zu bestimmen.

Die mit Chromoxydhydrosolen von verschiedenem A-Wert ermittelten kolloidchemischen Äquivalente A_F sind in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8.

	Kongorot	Benzopurpurin $4B$	Benzopurpurin $10B$
		2·16	1·48
	1·8	1·99	1·65
	1·68	2·06	1·79
Mittel	1·74	2·07	1·60

Diese kolloidchemischen Äquivalente sind nicht gleich den chemischen. Bei der Fällung von Kongorot mit $BaCl_2$, $CuCl_2$ usw. erhält

[1]) Näheres in den zitierten Abhandlungen.

[2]) Grahamsches kolloides Eisenoxyd ist z. B. wegen seines HCl-Gehaltes unbrauchbar.

man das chemische Äquivalent = $^1/_2$ Mol der Farbstoffe. Aber auch mit den A_L- und $A_{\ddot{U}}$-Werten (soweit diese Vertrauen verdienen) stimmen die A_F-Werte nicht überein; die letzteren sind viel grösser, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass mit den Farbstoffmizellen gleichzeitig $Na^{\cdot}$-Ionen in den Niederschlag eingehen, was entweder so gedeutet werden kann, dass neben „elektrochemischer Kolloidreaktion" noch gewöhnliche Adsorption von Farbstoff stattfindet, oder auch dass die Farbstoffmizellen, indem sie nur teilweise durch das Chromoxyd, an welches sie sich anlagern, entladen werden, einen anderen Teil ihrer Ladung durch Vereinigung mit Natriumion verlieren. Die beabsichtigte weitere Untersuchung wird darüber wohl Aufschluss geben.

9. Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Untersuchungen wird es wahrscheinlich, dass die Farbstoffe Kongorot, Benzopurpurin $4B$ und $10B$ in wässeriger Lösung überhaupt nicht in einfache Moleküle und Ionen zerfallen, sondern dass sie als polyvalente, stark dissoziierte Molekularaggregate oder als Mizellen darin enthalten sind. Es ist hier ein Beispiel dafür gegeben worden, wie notwendig es ist, Systeme von kolloidem Charakter möglichst nach allen Richtungen hin zu untersuchen, um ihrer wahren Natur näherzukommen.

Die alleinige Messung des osmotischen Druckes oder der Gefrierpunktserniedrigung hätte unzweifelhaft zu dem Urteil geführt, dass Kongorot als Nichtelektrolyt oder nur sehr wenig dissoziiert in Wasser in einfache Moleküle zerfallen ist. Die Messung der Leitfähigkeit spricht für weitgehende elektrolytische Dissoziation. Beide Ergebnisse lassen sich, wie oben gezeigt wurde, auf dem Boden der klassischen Theorie nicht miteinander vereinen, auch wenn man teilweise Aggregation annimmt. Dasselbe gilt auch von Benzopurpurin $4B$, das in bezug auf Leitfähigkeit und osmotischen Druck dem Kongorot durchaus an die Seite zu stellen ist. Die Anwendung der Debye-Hückelschen Theorie erscheint aussichtsreich, falls man der Betrachtung Mizellbildung zugrunde legt.

Trotz der erwähnten Gleichartigkeit zeigen die wässerigen Lösungen gegenüber Ultrafiltern weitgehendste Verschiedenheiten. Benzopurpurin $4B$ verhält sich so, als ob es viel grobteiliger wäre als Kongorot, aber feiner als kolloides Gold jeder Art. Beide Farbstoffe werden aber von Ultrafeinfiltern zurückgehalten, welche Moleküle von Kochsalz, Zucker

usw. ganz leicht passieren lassen, aber auch für die Ionen von Natriumsalzen mittlerer Fettsäuren durchlässig sind.

Hier also zeigen sich sehr auffällige Unterschiede, die sich weder bei osmotischen noch bei Leitfähigkeitsmessungen bemerkbar machen und auf Verschiedenheiten des Zerteilungsgrades hindeuten. Auch die leichtere Durchlässigkeit der Feinfilter für Benzopurpurin 10*B* (welches von den drei Farbstoffen das grösste Molekulargewicht besitzt) und andere Beobachtungen sprechen gegen eine Zerteilung dieser Farbstoffe in Einzelmoleküle. Darauf werde ich in einer Abhandlung über Semipermeabilität zurückkommen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.
März 1924.

Über Gleichgewichte zwischen Natrium und Kalium und ihren Chloriden im schmelzflüssigen Zustand sowie über Herstellung von Erdalkalibleilegierungen.

Von

K. Jellinek und G. Tomoff.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 24.)

Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit war beabsichtigt, Gleichgewichte wie z. B.

$$K + NaCl \rightleftarrows KCl + Na$$

oder

$$2\,Na + BaCl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + Ba$$

und dergl. im schmelzflüssigen Zustand zu untersuchen. Es war von vornherein nicht sicher, ob sich derartige Gleichgewichte in messbarer Weise tatsächlich einstellen oder ob nicht die Gleichgewichte ganz einseitig liegen. Da Gleichgewichte, an denen die unedlen Alkali- und Erdalkalimetalle teilnehmen, wohl noch nicht untersucht sind, bietet der vorliegende Gegenstand grosses Interesse. Auch der Umstand, dass diese Untersuchung im Schmelzfluss vor sich gehen sollte, war reizvoll, da Gleichgewichte im Schmelzfluss überhaupt noch kaum genauer ermittelt sind. Es war aber zu erwarten, dass das Arbeiten mit unedlen Metallen im Schmelzfluss bedeutende Schwierigkeiten verursachen würde. Die grundlegende Idee, welche die Untersuchung der fraglichen Gleichgewichte ermöglichen sollte, war nun die, zwar die Gleichgewichtskonzentrationen der Salze in der Salzschmelze festzustellen, die Gleichgewichtskonzentrationen der unedlen Metalle oder ihnen proportionale Grössen aber in der Weise zu ermitteln, dass man

die Salzschmelze mit geschmolzenem Blei gewissermassen ausschüttelte. In dem geschmolzenen Blei sind die Salze nicht löslich, wohl aber die unedlen Alkali- und Erdalkalimetalle. Es war daher entsprechend dem Verteilungssatz zu erwarten, dass sich die unedlen Metalle zwischen dem flüssigen Blei und der Salzschmelze derart verteilen würden, dass eine grosse Konzentration im flüssigen Blei und eine sehr kleine Konzentration in der Salzschmelze entstehen würden. Sind doch die unedlen Metalle im geschmolzenen Blei sehr beträchtlich, in der Salzschmelze aber nur minimal löslich. Es müssen aber die am Gleichgewicht der Salzschmelze unmittelbar teilhabenden geringen Konzentrationen der unedlen Metalle in leicht durchschaubaren Beziehungen zu den mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Konzentrationen im geschmolzenen Blei stehen.

Das Gleichgewicht $K + NaCl \rightleftarrows Na + KCl$.

Apparatur.

Für die Ausgestaltung der Apparatur ist zunächst die Temperatur, bei welcher die Untersuchung durchgeführt wird, entscheidend. Die Schmelz- und Siedepunkte der in Frage kommenden Stoffe sind in der folgenden Tabelle vereinigt[1]).

Tabelle 1.

Stoff	Schmelzpunkt C.	Siedepunkt C.
Pb	327	1580
Na	98·0	740
K	62·5	720
NaCl	800	1442
KCl	790	1415

Das niedrigst schmelzende eutektische Gemisch von *KCl* und *NaCl* ist das mit 50 Molprozenten *KCl* und 50 Molprozenten *NaCl*, dessen Schmelzpunkt 664° C. beträgt. Da die Salze gut durchgeschmolzen sein müssen und da die Zähigkeit der Schmelze zwecks Herstellung des Gleichgewichts nur gering sein darf, muss die Untersuchungstemperatur wenigstens 700° C. betragen. Um aber die verschieden zusammengesetzten Gemische von *KCl* und *NaCl* alle bei der gleichen Temperatur zu untersuchen, haben wir eine Temperatur von 800° C. gewählt. Diese Temperatur liegt bereits oberhalb des Siedepunktes

[1]) Die Siedepunkte von *NaCl* und *KCl* sind einer Arbeit von H. von Wartenberg und H. Schulz, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 572 (1921) entnommen.

von reinem Kalium und reinem Natrium; die verdünnten Lösungen von *K* und *Na* im geschmolzenen Blei und in der Salzschmelze werden allerdings höhere Siedepunkte haben. Immerhin würde es wegen des Verdampfens der Alkalien sowie wegen ihrer grossen Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff, Stickstoff, CO_2 und H_2O schon bei gewöhnlicher und erst recht bei hoher Temperatur am zweckmässigsten sein, das ganze Gleichgewicht in zugeschmolzenen Gefässen zu untersuchen. Glas kommt wegen seines niedrigen Schmelzpunktes und der Reaktion mit den unedlen Metallen nicht in Frage, es könnte sich höchstens um zugeschmolzene Porzellanröhren handeln. Wir haben es jedoch vorgezogen, mit einer offenen Apparatur zu arbeiten und sind auch so zu günstigen Resultaten gekommen.

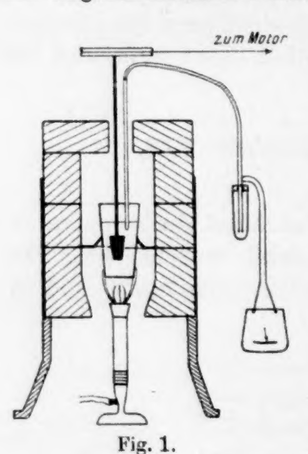


Fig. 1.

Wir verwendeten einen Tiegelofen nach Frerichs-Normann von der Firma F. Hugershoff-Leipzig, mit dem man in sehr bequemer Weise die erforderliche Temperatur erzielen kann (Fig. 1). Dieser Tiegelofen besteht aus einem eisernen Gestelle, in welches Wärmeschutzsteine, die ausgezeichnet die Wärme zusammenhalten, eingebaut sind. In den Ofen brachten wir sogenannte „Cornische Kupferprobentiegel" der Staatlich Sächsischen Hüttenwerke Freiberg in Sachsen (Muldenhütten), d. h. Chamottetiegel von einem Rauminhalt von 300 ccm. Die Tiegel wurden in ein Tondreieck gestellt und mittels eines grossen Brenners erhitzt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes aus Nickel und Chromnickel gemessen. Der eine Schenkel des Thermoelementes war mit Porzellanröhren gegen den zweiten Schenkel isoliert, das ganze Thermoelement war in eine unten offene Schutzhülse aus Ton gesteckt und die untere Öffnung des Schutzrohres durch ein darüber gestreiftes Eisenrohr verschlossen. Das 10 bis 15 cm lange Eisenrohr verhütete den Angriff des Schutzrohres durch die Salzschmelze. Die EMK des Thermoelementes, dessen anderes Ende sich auf Zimmertemperatur befand, wurde mittels eines Instrumentes von Siemens & Halske (d'Arsonval-Instrument mit Fadenaufhängung, Empfindlichkeit $1^\circ = 2{\cdot}5{\cdot}10^{-7}$ Amp.) abgelesen. Das Thermoelement wurde geeicht beim Siedepunkt von reinem Schwefel 445°, beim Schmelzpunkt von reinem *NaCl* 800° und Schmelzpunkt von reinem Blei 327°.

Die Eichkurve des Thermoelementes ist in Fig. 2 gegeben. Die Enden des Thermoelementes hatten die Zimmertemperatur von 20° C. Als Ordinaten sind die Celsiustemperaturen, als Abszissen die Millivolt des Thermoelementes angegeben. Wie man sieht, läuft die Kurve linear. Die Temperatur konnte innerhalb 10° C. konstant gehalten werden.

Die Salzschmelze und die Bleischmelze wurden mit Hilfe eines eisernen Rührers, der durch einen Elektromotor angetrieben wurde,

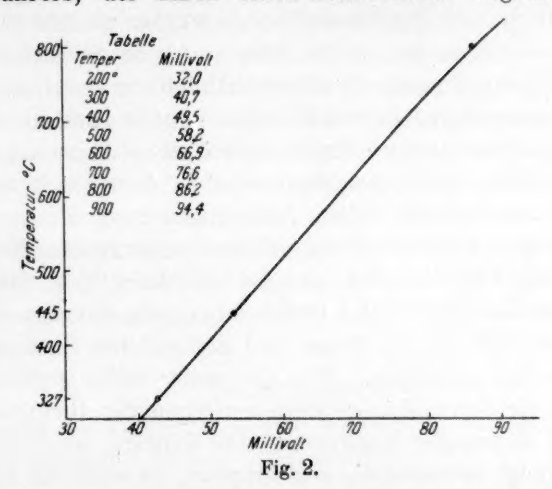


Fig. 2.

langsam gerührt. Bei der sehr schnellen Einstellung der Gleichgewichte der sehr reaktionsfähigen Alkalimetalle genügt es aber auch, die beiden geschmolzenen Phasen mit Hilfe eines eisernen Löffels von Hand zu rühren. Bei verschiedenen Versuchen wurde auch CO_2 über die Salzschmelze geleitet; es ist dies jedoch überflüssig, da die Salzschmelze doch unvermeidlich von den Verbrennungsprodukten des Gases (CO_2, H_2O, N_2 und etwas O_2) umspült wird.

Herstellung der Bleinatrium- bzw. Bleikaliumlegierungen.

Es wurde in einem Tontiegel sehr reines Weichblei, das nur einige Zehntel Prozent Verunreinigungen enthielt, geschmolzen und je nach der herzustellenden Legierung Natrium oder Kalium im oxydfreien Zustand in kleinen Stücken eingetragen. Man muss bei nicht zu hoher Temperatur vorsichtig arbeiten, da leicht Spritzen und Verbrennung von Natrium oder Kalium unter starker Feuererscheinung eintreten kann.

Die hergestellten Legierungen sind stark hygroskopisch und die hochprozentigen an der Luft nicht sehr beständig. Sie müssen am besten im Vakuumexsikkator aufbewahrt werden.

Versuchsmethodik.

Es wurde in einem Chamottetiegel eine grössere Menge (z. B. 250 g) eines genau bekannten Gemisches von reinem *KCl* und *NaCl* eingefüllt und geschmolzen. Die Menge der Salzschmelze ist im Verhältnis zu der Menge des Kaliums und Natriums, das mittels der Bleiphase mit den Salzen in Berührung gebracht wird, so gross, das durch chemische Reaktion keinesfalls eine beträchtliche Änderung in der Zusammensetzung der Salzschmelze hervorgerufen werden kann. In die Salzschmelze werden nun unter Rühren kleine Stückchen der Bleialkalilegierung eingetragen, die sich allmählich am Boden des Tiegels als flüssige Masse sammeln. Es wurden dann in genau bekannten zeitlichen Intervallen unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Löffel Proben aus der Bleiphase herausgeschöpft und in dem Exsikkator bis zur Analyse aufbewahrt. Die kleinen Änderungen in der Zusammensetzung der Salzschmelze durch Reaktion mit der eingetragenen Bleialkalilegierung lassen sich leicht korrektionsweise berücksichtigen. Die Korrektur lässt sich aus der Menge der Bleiphase, ihrem Anfangs- und Gleichgewichtsgehalt und aus der Menge und anfänglichen Zusammensetzung der Salzschmelze errechnen. Wie die weiter unten gegebenen Zahlen zeigen, stellt sich das Gleichgewicht zwischen der Bleiphase und der Salzschmelze in wenigen Minuten ein. Die Rührung des Gleichgewichtsgemisches erfolgt zweckmässig nur langsam, da sonst die Alkalimetalle zu schnell aus der Bleiphase herausgehen. Dies ist auf die Verdampfung der Alkalimetalle bei der hohen Temperatur durch die Salzschmelze hindurch und auf unvermeidliche Nebenreaktionen der Alkalimetalle mit O_2-, CO_2- und H_2O-Dampf, die bei offener Apparatur und Gasheizung stets vorhanden sind, zurückzuführen[1]).

Trotz dieser Verminderung der Alkalimetallkonzentration stellen sich aber doch, wie wir weiter unten sehen werden, die dem Gleichgewicht entsprechenden Konzentrationsverhältnisse immer wieder ein. Am Schluss wurde bei manchen Versuchen die Zusammensetzung der Salzschmelze analytisch kontrolliert. Ein Versuch dauerte etwa 30 Min.

Analytisches.

Die Metallproben wurden folgendermassen analysiert. Genau abgewogene Mengen (1 bis 2 g) wurden mit ein paar Tropfen Quecksilber gemengt und mit Wasser gekocht, aus dem entstandenen flüssigen

[1]) Eine zweite elegante Methode zur Bestimmung obiger Gleichgewichte mittels Schmelzflusselektrolyse, wobei so gut wie keine Verluste unedler Metalle auftreten, siehe bei K. Jellinek und J. Czerwinski, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 192 (1924).

Amalgam geht Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung und Hydroxydbildung leicht heraus, so dass nur das Bleiamalgam zurückbleibt. In einem Teil der Lösung wird durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. HCl und Methylorange die Gesamtalkalität, in einem anderen Teil das Kalium nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense bestimmt. Durch Differenz von Gesamtalkalität und Kalium hat man dann auch den Natriumgehalt. Zur Kaliumfällung wurde die Lösung bis auf 20 ccm eingedampft, mit der $1^1/_2$fachen Menge $20^0/_0$iger Merckscher Perchlorsäurelösung versetzt und gekocht, bis schwere Dämpfe von Perchlorsäure entwichen. Dann wurde der Verdampfungsverlust an $HClO_4$ ersetzt, 20 cm $96^0/_0$ Alkohol, dem 0·2 Gewichtsprozente $HClO_4$ zugefügt waren, zugegeben und über Nacht stehen gelassen, durch einen Goochtiegel filtriert, mit Alkohol gewaschen, bei 130° C. getrocknet und gewogen. In der Salzschmelze wurden in manchen Fällen Kalium und Chlor bestimmt und zwar Kalium als Perchlorat und Chlor durch Titration mit $AgNO_3$ und K_2CrO_4, als Indikator nach Mohr. Das Natrium wurde aus dem gegenüber dem Kalium freibleibenden Chlorrest berechnet.

Versuchsdaten.

Die Daten der Versuche, welche bei 800° C. durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 2.

Nr.	Ursprüngl. abgewogene Menge KCl in g	Ursprüngl. abgewogene Menge $NaCl$ in g	Menge KCl in der Gleichgewichtsschmelze in g	Menge $NaCl$ in der Gleichgewichtsschmelze in g	Gewichtsproz. KCl in der Gleichgewichtsschmelze	Gewichtsproz. $NaCl$ in der Gleichgewichtsschmelze	Menge der eingetr. Bleilegierung in g	Zeit der Probenahme in Minuten	Gewichtsproz. K in der Bleiphase	Gewichtsproz. Na in der Bleiphase	Gewichtsproz. Na / Gewichtsproz. K	Mittelwert von Gewichtsproz. Na / Gewichtsproz. K
1	200	10	194	22	90	10	60	0	—	10		0·92
								6	4·48	4·51	1·01	
								12	3·49	3·69	1·04	
								18	2·58	2·17	0·84	
								24	1·20	0·95	0·79	
2	90	30	96	28	77·4	22·6	35	0	7·7	—		2·64
								6	0·82	1·94	2·37	
								12	0·17	0·49	2·91	
3	120	120	130	117	52·8	47·2	70	0	7·7	—		10·1
								6	0·25	2·73	11·3	
								12	0·19	1·75	9·09	
								18	0·15	1·24	8·20	
								24	0·034	0·40	11·80	

Das bemerkenswerteste Resultat der Tabelle 2 ist zunächst dieses, dass sich gleichgültig, ob man von einer Bleikaliumlegierung oder einer Bleinatriumlegierung oder einer *Pb*-, *K*-, *Na*-Legierung ausgeht, für eine bestimmte Zusammensetzung der Salzschmelze ein ganz bestimmter Quotient $\frac{\text{Gewichtsproz. } Na}{\text{Gewichtsproz. } K}$ in der Bleiphase einstellt. Wie auch die absoluten Werte der Gewichtsprozente Natrium und Kalium sein mögen, zu einer bestimmten Salzschmelze gehört ein um nicht mehr als 15% vom Mittelwert abweichender Quotient Na/K, während die absoluten Werte von *Na* und *K* um das 200fache variieren.

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse kann man sich in ein Koordinatennetz als Abszissen die Mittelwerte des Quotienten

$$\frac{\text{Gewichtsproz. } Na}{\text{Gewichtsproz. } K}$$

in der Bleiphase, als Ordinaten z. B. die Gewichtsprozente KCl in der Salzschmelze eintragen. Die Kurve muss dann bei 100% KCl und bei dem Quotienten $\frac{Na}{K} = 0$ anfangen. Geht man z. B. von einer Bleinatriumlegierung aus, so wird diese mit der reinen KCl-Schmelze unter Ausfällung von *K* reagieren; hält man dauernd den $NaCl$-Gehalt in der Salzschmelze unendlich klein, so geht alles Natrium aus dem Blei in die Schmelze und in der Bleiphase häuft sich Kalium an. Das Verhältnis Na/K in der Bleiphase, das mit Schmelze von reinem KCl im Gleichgewicht steht, wird also Null sein. Hat man umgekehrt reine $NaCl$-Schmelze in Berührung mit einer Bleikaliumlegierung, so geht alles *K* in die Schmelze und *Na* wird ausgefällt, d. h. der zugehörige Quotient Na/K ist unendlich. Die Kurve von Fig. 3 berührt also im Unendlichen die Abszissenachse. Der Kurvenverlauf ist, wie Fig. 3 zeigt, ein durchaus glatter, so dass die Gleichgewichtsversuche in ihren Mittelwerten volles Vertrauen verdienen.

Noch anschaulicher wird der Kurvenverlauf, wenn man als Abszisse die Atomprozente *K* in der Bleiphase und als Ordinaten die Molprozente KCl in der Salzschmelze aufträgt. Unter den Atomprozenten *K* in der Bleiphase ist hierbei die Zahl verstanden, welche angibt, wieviel Atome *K* in der Bleiphase auf 100 Atome Alkalimetall, seien sie *K* oder *Na*, kommen. Unter den Molekülprozenten KCl in der Salzschmelze ist die Zahl zu verstehen, welche angibt, wieviel Moleküle KCl unter 100 Molekülen, seien sie KCl oder $NaCl$, in der Salzschmelze vorhanden sind. Man errechnet die genannten Zahlen ein-

fach in der folgenden Weise. Nennen wir x und y die Atomprozente Na und K, so wird der Quotient

$$\frac{x}{y} = \frac{\frac{\text{Gewichtsproz.}\,Na}{23}}{\frac{\text{Gewichtsproz.}\,K}{39}} = \frac{\text{Gewichtsproz.}\,Na}{\text{Gewichtsproz.}\,K}\,1{\cdot}7$$

und weiter ist

$$x + y = 100.$$

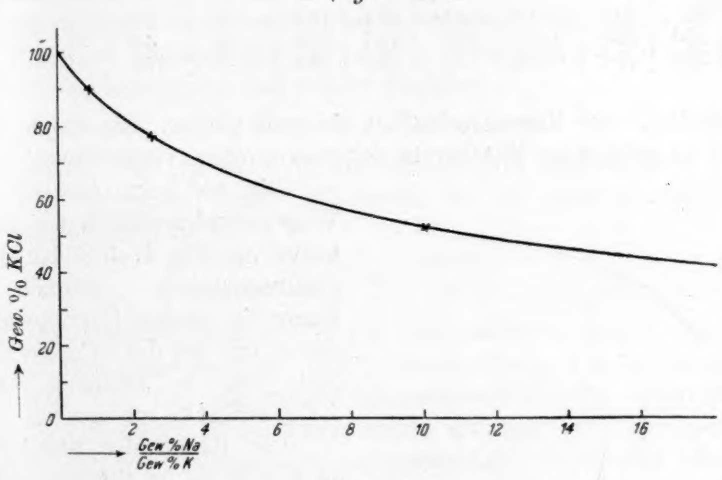


Fig. 3.

Somit sind x und y bekannt. Ebenso gilt für die Berechnung der Molprozente KCl, wenn x und y die Molprozente $NaCl$ und KCl bedeuten:

$$x + y = 100$$

und

$$\frac{x}{y} = \frac{\frac{\text{Gewichtsproz.}\,NaCl}{59}}{\frac{\text{Gewichtsproz.}\,KCl}{75}} = \frac{\text{Gewichtsproz.}\,NaCl}{\text{Gewichtsproz.}\,KCl} \cdot 1{\cdot}27.$$

Wir erhalten so die folgende Tabelle 3.

Trägt man die Zahlenwerte in ein Koordinatennetz, so erhält man Fig. 4 (gestrichelte Kurve).

Die Salzschmelze mit 100 Molprozent KCl steht mit einer Bleiphase mit 100 Atomprozent K unter den unedlen Alkalimetallen im Gleichgewicht, die Salzschmelze mit 0 Molprozent KCl mit einer Bleiphase von 0 Atomprozent K. Anfangs- und Endpunkt der Kurve liegen

Tabelle 3.

Nr.	Gewichtsproz. KCl	Gewichtsproz. $NaCl$	Gewichtsproz. $NaCl$ / Gewichtsproz. KCl	Molprozent $NaCl$ / Molprozent KCl	KCl in Molprozent	$NaCl$ in Molprozent	Gewichtsprozent Na / Gewichtsprozent K	Atomprozent Na / Atomprozent K	Na in Atomprozent	K in Atomprozent
1	90	10	0·111	0·144	87·4	12·6	0·92	1·5	60	40
2	77·4	22·6	0·283	0·38	72·7	27·3	2·64	4·3	81	19
3	52·8	47·2	0·894	1·15	46·6	53·4	10·10	17·0	94·5	5·5

im Endlichen. Der Kurvenverlauf ist ein ganz glatter. Die durch das Experiment gefundenen Mittelwerte sind also durchaus vertrauenswürdig.

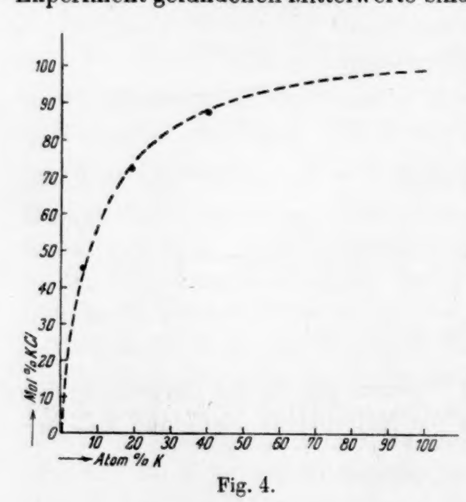


Fig. 4.

Die auf rein chemischem Wege gefundene Gleichgewichtskurve von Fig. 4 steht mit der elektrochemisch gefundenen Kurve in bester Übereinstimmung, wie aus der zitierten Arbeit von K. Jellinek und J. Czerwinski zu ersehen ist.

Der Gehalt der Bleiphase an K und Na im Gleichgewicht wird dann den grössten Fehler aufweisen, wenn eines der beiden Alkalimetalle in extrem kleiner Menge vorhanden ist. Die Atomprozente K in Versuch 1 und 2 sind höchstens um 10% ihres Wertes unsicher, könnten also auch 44 oder 36% bzw. 20 oder 18% heissen, während die K-Zahl von Versuch 3 auf höchstens 20% unsicher ist, d. h. auch 6·5 oder 4·5 heissen könnte. Die Molprozent KCl in der Salzschmelze bei Versuch 1—3 und die Molprozent $NaCl$ bei Versuch 2 und 3 sind auf etwa 2% unsicher, der $NaCl$-Gehalt von Versuch 1 um 5%.

Theoretisches.

Wenn wir zunächst unser Gleichgewicht vom Standpunkt der Phasenregel betrachten, so können wir sagen, dass wir es mit einem System von vier Bestandteilen, nämlich Pb, K, Na und Cl, zu tun

haben. Die Anzahl der Phasen ist zwei, nämlich die Bleiphase und die Salzschmelze. Nach der Phasenregel

$$P + F = B + 2$$

hat das System also vier Freiheiten. Wir können also über Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Salzschmelze verfügen, ohne dass dadurch die Zusammensetzung der Bleiphase bereits festgelegt wäre. Es sind noch unendlich viele verschieden zusammengesetzte Bleiphasen mit einer bestimmten Salzschmelze verträglich.

Weiter kommen wir in unseren Betrachtungen, wenn wir das Massenwirkungsgesetz auf unsere Reaktion

$$Na + KCl \rightleftarrows K + NaCl$$

anwenden. Es gilt dann für die Salzschmelze oder wenigstens für die am Gleichgewicht direkt teilhabende, an das geschmolzene Blei angrenzende Schicht:

$$\frac{[Na]_s}{[K]_s} = C\frac{[NaCl]}{[KCl]},$$

wo die Klammergrössen Mole pro Liter bedeuten mögen, der Index s die Salzschmelze andeutet und C die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist. Die Gleichgewichtskonzentrationen der freien Natrium- und Kaliumatome in der Salzschmelze sind nun ihrer Kleinheit wegen einer direkten Bestimmung nicht zugänglich. Wohl aber können wir Grössen bestimmen, welche diesen unbekannten Gleichgewichtskonzentrationen proportional gehen. Nach dem Verteilungssatz von Nernst verteilt sich ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln derart, dass das Verhältnis seiner Konzentrationen ein konstantes ist, unter der Voraussetzung, dass sein Molekularzustand in beiden Lösungsmitteln der gleiche ist. Wir wollen zunächst die einfachste Voraussetzung machen, und annehmen, dass das Natrium und Kalium im Blei, ohne chemisch mit dem Blei zu reagieren, einatomig gelöst ist. Wir können dann setzen:

$$[Na]_s = k \cdot [Na]_{Pb} = k \cdot \frac{\text{Gewichtsproz. } Na}{23\,v}$$

und

$$[K]_s = k' \cdot [K]_{Pb} = k' \cdot \frac{\text{Gewichtsproz. } K}{39\,v},$$

wo 23 und 39 die Atomgewichte von Na und K sind, der Index Pb die Bleiphase andeutet und v das Volumen von 1 g Bleilegierung bedeutet. Für die Grössen $[NaCl]$ und $[KCl]$ bekommen wir, wenn wir einfache Moleküle in der Salzschmelze annehmen, die Ausdrücke

$$[NaCl] = \frac{\text{Gewichtsproz. } NaCl}{58{\cdot}8\, v'}$$

und

$$[KCl] = \frac{\text{Gewichtsproz. } KCl}{74{\cdot}5\, v'},$$

wo 58·5 und 74·5 die Molekulargewichte von $NaCl$ und KCl sind und v' das Volumen von 1 g Salzgemisch ist. Das Massenwirkungsgesetz ergibt jetzt:

$$\frac{\text{Gewichtsproz. } Na\ 39}{23\ \text{Gewichtsproz. } K} = C' \cdot \frac{\text{Gewichtsproz. } NaCl\ 74{\cdot}5}{58{\cdot}5\ \text{Gewichtsproz. } KCl}.$$

Die erste Forderung des Massenwirkungsgesetzes, dass für eine Salzschmelze bestimmter Zusammensetzung das Verhältnis $\frac{[Na]}{[K]}$ in der Bleiphase konstant ist, ist nach der Tabelle 2 sehr gut erfüllt.

In der folgenden Tabelle 4 sind nun auch die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes verzeichnet.

Tabelle 4.

KCl in Molprozent	$NaCl$ in Molprozent	$\frac{\text{Molprozent } KCl}{\text{Molprozent } NaCl}$	Na in Atomprozent	K in Atomprozent	$\frac{\text{Atomprozent } Na}{\text{Atomprozent } K}$	$\frac{\text{Atomproz. } Na}{\text{Atomproz. } K} \cdot \frac{\text{Molproz. } KCl}{\text{Molproz. } NaCl}$
87·4	12·6	6·94	60	40	1·5	10·4
72·7	27·3	2·63	81	19	4·3	11·4
46·6	53·4	0·87	94·5	5·5	17·0	14·8
						Mittel 12·2

Wie man aus der vorstehenden Tabelle erkennt, ergeben sich für die Konstante des Massenwirkungsgesetzes Zahlen, die nur um etwa 20% vom Mittelwert abweichen, obwohl die Konzentration des $NaCl$ um das 7fache, die des KCl um das 2fache, die des K um das 200fache und die des Na um das 25fache variiert.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass das Massenwirkungsgesetz tatsächlich für das obige Gleichgewicht gilt. Bei den oben gemachten ganz einfachen Voraussetzungen (keine Rücksicht auf Dissoziation der Salzschmelze) kann man eine genauere Konstanz, als sie obige Tabelle ergibt, kaum erwarten. Dadurch ist unseres Wissens der erstmalige

Beweis dafür erbracht, dass auch Gleichgewichte in Salzschmelzen vom Massenwirkungsgesetz beherrscht werden.

Wir wollen nun noch ein wenig die Kurve von Fig. 4 diskutieren. Wenn *K* und *Na* gleich edel wären, so würde als Kurve in Fig. 4 eine gerade Linie resultieren, welche bei 0 Atomprozent *K* und 0 Molprozent *KCl* anfängt und bei 100 Atomprozent *K* und 100 Molprozent *KCl* aufhört und unter 45° gegen die Abszissen- bzw. Ordinatenachse geneigt ist. Wenn dagegen *K* unedler als *Na* ist, so muss eine Kurve resultieren, welche oberhalb der Linie gleicher Affinität liegt. Zu einer bestimmten Zahl von Atomprozenten *K* in der Bleiphase gehört jetzt eine grössere Zahl von Molprozenten *KCl* in der Salzphase, die der chemischen Wirksamkeit des *K* entgegenarbeitet, als früher. Die Gleichung der Kurve von Fig. 4 ist leicht anzugeben. Nennen wir x die Atomprozent *K* und y die Molprozent *KCl*, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{100-x}{x} = C\frac{100-y}{y} \tag{1}$$

und somit wird

$$100y - xy = C \cdot 100x - C \cdot xy$$

bzw.

$$100y + xy(C-1) - 100\,Cx = 0. \tag{2}$$

Wir erhalten also für die Abhängigkeit von x und y eine Kurve zweiten Grades.

Berechnet man nach Gleichung (1) für verschiedene Werte von y und die Konstante $C = 12$ die verschiedenen x-Werte, so erhält man eine Kurve, die mit der in Fig. 4 punktierten experimentellen Kurve so genau übereinstimmt, dass sie in Fig. 4 nicht eingezeichnet ist. Die Zahlenwerte der Kurve sind aus der folgenden Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5.

y Molproz. *KCl*	x Atomproz. *K*
0	0
10	0·916
20	2·04
30	3·45
40	5·25
50	7·70
60	11·15
70	16·3
80	25·0
90	43·0
100	100·0

Bisher hatten wir angenommen, dass sowohl das K als das Na im Blei einatomig gelöst sind, d. h. dass nicht etwa die Alkalimetallatome mit Bleiatomen in einem stöchiometrischen Verhältnis zu Molekülen zusammentreten. Wenn wir nunmehr annehmen würden, ein K- oder Na-Atom trete mit einer bestimmten Anzahl von Bleiatomen zu einem Molekül zusammen, so erhalten wir für die Konzentration der K- und Na-Atome im Blei nach der Gleichung:

$$KPb_m \rightleftarrows K + m Pb$$

und

$$NaPb_n \rightleftarrows K + n Pb$$

unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$[K]_{Pb} = C'' \frac{[KPb_m]}{[Pb]^m}$$

und

$$[Na]_{Pb} = C''' \frac{[NaPb_n]}{[Pb]^n}.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Lösungen der Alkalimetalle im Blei verdünnte sind, dass also mit genügender Genauigkeit die Konzentration der Bleiatome $[Pb]$ konstant ist, erhalten wir also auch jetzt Proportionalität der Konzentration der freien Alkaliatome im Blei und der Konzentration der Alkalibleimoleküle. Dann muss aber auch die Konzentration der freien Alkaliatome im Blei und nach dem Verteilungsgesetz die in der Salzschmelze proportional der Gesamtkonzentration der Alkalimetalle im Blei gehen und die Gleichung

$$\frac{\text{Gewichtsproz. } Na \text{ } 39}{\text{Gewichtsproz. } K \text{ } 23} = C' \cdot \frac{\text{Gewichtsproz. } NaCl \text{ } 74{\cdot}5}{\text{Gewichtsproz. } KCl \text{ } 58{\cdot}5}$$

besteht wieder zu Recht.

Aber auch wenn wir annehmen, dass die Lösung der Alkalibleimoleküle im Blei eine ziemlich konzentrierte ist, aber je ein Alkaliatom mit der gleichen Anzahl Bleiatome ($m = n$) zu einem Molekül zusammentritt und die Dissoziation der Alkalibleimoleküle nur eine geringe ist, so folgt für den Quotienten $\frac{[Na]}{[K]}$ im Blei und nach dem Verteilungsgesetz auch für $\frac{[Na]}{[K]}$ in der Salzschmelze

$$\frac{[Na]_{Pb}}{[K]_{Pb}} = C''' \frac{[NaPb_m]}{[Pb]^m} \cdot \frac{[Pb]^m}{C''[KPb_m]} = \frac{\text{Gewichtsproz. } Na \text{ } 39}{\text{Gewichtsproz. } K \text{ } 23}$$

und somit die Gültigkeit unserer alten Beziehung.

Betreffs anderer Annahmen über die Molekulargrössen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe und betreffs einer damit zusammen-

hängenden Diskussion der Zustandsdiagramme von $Pb - K$ bzw. $Pb - Na$ muss auf die mehrfach erwähnte Arbeit von Jellinek und Czerwinski verwiesen werden.

Interessant ist es noch, die relative Stärke von Natrium und Kalium bei Zimmertemperatur gegen $NaCl$- bzw. KCl-Lösung und bei 800° C. gegen eine Schmelze von 50 Molprozent $NaCl$ und 50 Molprozent KCl zu vergleichen. Nach Fig. 3 müssen etwa 11mal mehr Natriumatome in der Bleiphase sein als K-Atome, wenn sie einander das Gleichgewicht gegen eine Schmelze von 50 Molprozent $NaCl$ und 50 Molprozent KCl halten sollen, bzw. ihr gegenüber das gleiche Potential aufweisen sollen. In wässeriger Lösung ist das normale K-Potential gegen die Wasserstoffelektrode nach Abegg: Messung elektromotorischer Kräfte, 1911, S. 202, gleich — 3·2 Volt, das von Na dagegen — 2·8 Volt. Das Atomvolumen von K ist etwa 44, das von Na dagegen 24. Die Konzentration der Natriumatome in reinem Na ist also doppelt so gross wie die der K-Atome in reinem Kalium. Nimmt man nun in erster Annäherung an, dass in der grundlegenden Nernstschen Formel

$$\pi = 0{\cdot}058 \log \frac{P_{Na}}{[Na]} \text{ Volt}$$

die Lösungstension P_{Na} des Natriums proportional der Konzentration der Na-Atome geht, so bedeutet eine Verzehnfachung der Na-Konzentration erst eine Steigerung der Negativität des Natriumpotentials um 0·058 Volt. Da die Differenz des Natrium- und Kaliumnormalpotentials — 2·8 — (— 3·2) = 0·4 Volt beträgt, so bedeutet dies, dass erst bei einer Vergrösserung der Na-Konzentration um etwa das 10^7fache das Na ebenso unedel wie das Kalium wird. Sollten im Natrium hauptsächlich Na-Moleküle anzunehmen sein, so würde die Konzentration der freien Na-Atome und damit P_{Na} proportional der Wurzel aus der Na-Konzentration gehen und es bedürfte zur Steigerung der Negativität des Na auf die des Kaliums einer noch viel beträchtlicheren Verdichtung des Natriums. Wenn nun auch die Normalpotentiale von K und Na sehr unsicher sind, und ebenso die Anwendbarkeit der Nernstschen Formel, sowie die angenommene Abhängigkeit der Lösungstension von der Konzentration sehr zweifelhaft sind, so dürfte doch aus der obigen Betrachtung hervorgehen, dass bei Zimmertemperatur gegenüber wässeriger Lösung das Kalium ausserordentlich viel stärker (unedler) ist als das Natrium, dass dagegen bei 800° C. gegenüber der Salzschmelze eine starke Annäherung der beiden Alkalimetalle stattfindet, wenn auch das Kalium noch immer unedler als das Natrium bleibt.

Wenn bei der hohen Temperatur gegenüber der Chloridschmelze *K* und *Na* in ihrer chemischen Stärke nicht mehr viel verschieden sind, so ist anzunehmen, dass für die Reaktion

$$Na + KCl = NaCl + K$$

die Wärmetönung Q nur klein ist; dann muss nach der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

auch der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichtes nur sehr klein sein. Wir haben in Übereinstimmung mit dieser Überlegung konstatiert, dass das studierte Gleichgewicht von der Temperatur nur sehr wenig abhängig ist.

Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtes der Reaktion: $Ba + 2NaCl \rightleftarrows BaCl_2 + 2Na$.

Es wurde auch versucht, das Gleichgewicht obiger Reaktion mit derselben Apparatur und Methodik, wie oben geschildert, festzustellen. Es wurde eine Bleibariumlegierung bis zu etwa 6% *Ba* entweder auf rein chemischem Wege (siehe weiter unten) oder durch Schmelzflusselektrolyse (siehe K. Jellinek und J. Czerwinski) hergestellt und mit Schmelzen aus $BaCl_2$ und *NaCl* ins Gleichgewicht zu bringen versucht. Es ergab sich aber bei allen Versuchen, dass bei etwa fünf bis sechs Minuten dauernder Rührung das ganze *Ba* aus der Bleiphase in die Salzschmelze ging. In der Schmelze findet sich dann das *Ba* hauptsächlich in Form von Karbonat vor. Es wurde dies nachgewiesen, indem die Schmelze sowohl auf ihre Alkalität als auf ihren Chlor- und CO_2-Gehalt untersucht wurde. Das CO_2 aus einer abgewogenen Salzmenge wurde durch *HCl* freigemacht und direkt volumetrisch gemessen. So ergaben sich z. B. auf 1 g Salzschmelze 8·2 ccm CO_2. Das *Ba* reagiert also bei unserer Versuchsanordnung offenbar mit O_2 und CO_2 eventuell auch mit H_2O der Flammgase, ohne dass wir dies verhindern konnten. Auch bei *Pb—Sr*- und *Pb—Ca*-Legierungen wurde das gleiche Verhalten beobachtet. Beim Rühren dieser Legierungen mit den entsprechenden Salzschmelzen geht *Sr* oder *Ca* rasch aus der Bleiphase in die Salzschmelze über, an der Oberfläche der Salzschmelze treten viele kleine Flämmchen auf. Da bei der $CaCl_2$-schmelze der Verdacht vorlag, dass sie vielleicht hartnäckig H_2O zurückhalte, welches *Ca* aus der Bleiphase zersetzt, stellten wir auch synthetisch $CaCl_2$ her. Über geschmolzenes *Ca*, das sich in einem

Tontiegel unter CO_2 befand, wurde Cl_2 geleitet. Es bildete sich geschmolzenes $CaCl_2$. Trägt man in dieses Bleinatrium ein, so tritt ebenso wie bei gewöhnlichem $CaCl_2$ Flammenbildung auf. Es reagiert offenbar das *Ca* der Bleiphase stets mit den Flammengasen, die wir nicht ausschliessen konnten. Wenn wir imstande gewesen wären, diese Gleichgewichte in zugeschmolzenen Gefässen zu untersuchen, würden wir sicherlich zum Ziel gekommen sein. In der Schmelzflusselektrolyse wurde jedoch ein viel einfacheres und eleganteres Verfahren gefunden, diese Gleichgewichte gut zu bestimmen. Über die Resultate dieser Methode siehe die Arbeit von K. Jellinek und J. Czerwinski.

Chemische Herstellung der Legierungen von Bleibarium, Bleistrontium, Bleicalcium.

Diese Legierungen kann man herstellen, wenn man Bleinatrium in möglichst niedrig schmelzende Salzgemische einträgt, welche $BaCl_2$ bzw. $SrCl_2$ oder $CaCl_2$ und ein den Schmelzpunkt herabsetzendes zweites Salz enthalten. Die Temperatur muss deshalb möglichst niedrig sein, damit die unedlen Metalle möglichst wenig aus dem Blei herausdampfen.

Man trägt also in die Salzschmelze, die sich in einem Tontiegel im Chamotteofen befindet, in kleinen Stücken die Bleinatriumlegierung ein. Die Umsetzung findet sofort statt. Man lässt abkühlen und analysiert die Bleierdalkalilegierung auf folgende Weise: Kleine abgewogene Mengen Legierung werden mit verdünnter HCl und ein paar Tropfen Quecksilber versetzt und gekocht, das *Ca*, *Sr*, *Ba* als Oxalat ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und in H_2SO_4 aufgelöst. Die freie Oxalsäure wird mit $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ titriert.

Damit die Legierungen möglichst homogen werden, rührt man vor dem Erstarren der Legierung kurz um. Durch späteres Erwärmen die Bleierdalkalilegierungen homogen zu machen, geht nur schwer. Erhitzt man diese Legierungen ohne Salzschmelze unter CO_2, H_2 oder N_2, so entmischt sich die Legierung teilweise. Das Erdalkalimetall reagiert mit den abschliessenden Gasen unter Bildung von Karbonat, Nitrid und Hydrid und legiert sich dann nicht mehr. Einen Überblick über die Versuche zur Herstellung der Erdalkalibleilegierungen gibt die folgende Tabelle 6.

Wie man erkennt, sind die Ausbeuten, bezogen auf *Na*, stets ziemlich schlecht. Die in der Arbeit von K. Jellinek und J. Czerwinski beschriebene Methode zur Herstellung dieser Legierungen durch Schmelzflusselektrolyse ist viel rationeller.

Tabelle 6.

Salzgemisch in Prozenten	Schmelzpunkt	*Na*-Gehalt d. *PbNa*-Legierung in Proz.	Gewichtsprozent *Ca*	Gewichtsprozent *Sr*	Gewichtsprozent *Ba*	Grammäquivalent in 100 g Legierung				Ausbeute auf *Na* bezogen in %		
						Na	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Ca*	*Sr*	*Ba*
85 $CaCl_2$ + 15 KCl	636	6·7	6·3			0·3	0·35			100		
80 $CaCl_2$ + 20 $NaCl$	640	11·5	6·4			0·5	0·32			64		
80 $CaCl_2$ + 20 $NaCl$	640	11	3·2			0·49	0·16			33		
75 $CaCl_2$ + 25 $NaCl$	655	10	6·2			0·43	0·30			70		
86 $CaCl_2$ + 14 CaF_2	660	12	6·3			0·52	0·31			60		
75 $BaCl_2$ + 25 $NaCl$	635	12			4·6	0·52			0·078			15
75 $BaCl_2$ + 25 $NaCl$	635	10			6·0	0·43			0·09			20
75 $BaCl_2$ + 25 $NaCl$	635	10·5			3·3	0·432			0·049			11
80 $SrCl_2$ + 20 KCl	660	10		8·4		0·43		0·19			44	
80 $SrCl_2$ + 20 KCl	660	8·8		8·2		0·35		0·187			53	

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$$

in der Salzschmelze durch Anwendung einer Bleiphase bei 300° C. bestimmt.

2. Es wurde erstmalig gezeigt, dass das Massenwirkungsgesetz für Gleichgewicht in Salzschmelzen gültig ist.

3. Es wurde gezeigt, dass sich die Elemente *K* und *Na* bei der hohen Temperatur gegenüber den Chloridschmelzen in ihrer chemischen Stärke viel näher stehen, als bei Zimmertemperatur gegenüber wässerigen Chloridlösungen.

4. Es wurden die Legierungen von Blei und *Ba*, *Sr*, *Ca* aus den geschmolzenen Chloriden der Erdalkalien und aus Bleinatrium hergestellt.

Bemerkungen zu meiner Arbeit: Zur Frage der Existenz des Zwitterions[1].

Von

Otto Blüh.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 24.)

§ 1.

In dem kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Artikel von A. Thiel und A. Dassler[2]) über das Zwitterion des Helianthin stellen die Verfasser fest, dass ich bei meinen Messungen nicht die freie Säure, sondern ein Salz derselben verwendet haben müsse, da das Helianthin selbst nicht in den von mir angegebenen Konzentrationen löslich ist, wohl aber z. B. das Natriumsalz. Schon im Februar dieses Jahres hat mich Herr Professor Kolthoff-Utrecht in einer privaten Mitteilung freundlicherweise auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht und eine daraufhin vorgenommene Untersuchung des Restes des verwendeten Präparats bewies, dass es sich wirklich um das Natriumsalz des Helianthins handelte. Damals glaubte ich von einer Berichtigung absehen zu können, stelle aber nunmehr diese Tatsache fest.

Diese Feststellung ändert aber im wesentlichen durchaus nicht die Erklärung, welche ich für die Entstehung der zwei Maxima in der von mir gegebenen Kurve festgesetzt habe. Es scheint mir daher nicht notwendig zu sein, die Entstehung der Zwitterionen auf Bildung der freien Säure durch im Wasser vorhanden gewesene Kohlensäure zurückzuführen, denn das Natriumsalz bildet genau so ein Zwitterion,

---

[1]) O. Blüh, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 341 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 298 (1924).

wie die freie Säure. Es dissoziiert in verdünnter Lösung auf folgende Weise:

$$HOH(CH_3)_2 N.R.SO_3Na = OH^- + {}^+H(CH_3)_2 N.R.SO_3^- + Na^+,$$

während die Säure eine solche Dissoziation erfährt:

$$HOH(CH_3)_2 N.R.SO_3H = OH^- + {}^+H(CH_3)_2 N.R.SO_3^- + H^+.$$

Die Gegenwart dieser Zwitterionen ist die Veranlassung des ersten Maximums in der DEK-Konzentrationskurve. Es braucht nun nur entweder die basische oder die saure Funktion bei einem solchen Stoff zuerst abzunehmen, so verschwinden diese Zwitterionen verhältnismässig mehr oder weniger und es entstehen bzw. Anionen und Kationen dieser Substanz. Da diese letzteren keine beachtenswerten Dipolmomente haben können, muss eine Erniedrigung eintreten. (Minimum der Kurve.) Hier befindet sich also verhältnismässig zu wenig Zwitterion, aber auch noch zu wenig undissoziiertes Salz, um die Erniedrigung zu verhindern. Wie man aus dem zweiten Ansteigen der Kurve entnehmen kann, muss bei steigenden Konzentrationen wieder ein grösserer Gehalt an Dipolmolekülen in der Lösung vorhanden sein und dieser Anstieg konnte nur in den in immer grösseren Mengen vorhandenen undissoziierten Molekülen seine Erklärung finden. Man erkennt daher klar die Veranlassung, dem undissoziierten Molekül die Formel:

$$(CH_3)_2 \underline{N.R.SO_3}Na$$

zu gehen und es als „inneres Salz“ zu bezeichnen. Es handelt sich also zwischen Zwitterion und innerem Salz durchaus nicht um ein Isomerengleichgewicht, und ich habe das auch nie behauptet. Vielmehr handelt es sich um ein Gleichgewicht zwischen undissoziiertem Molekül (innerem Salz), Zwitterion, Kation, Anion, Wasserstoffion, Hydroxylion.

Gerade bei Betrachtung des Methylorange kann man deutlich erkennen, dass Zwitterion und inneres Salz dieses Stoffes miteinander nicht isomer sind. Ich stelle die Formeln nebeneinander.

$${}^+H(CH_3)_2 N.R.SO_3^-; \quad (CH_3)_2 \underline{N.R.SO_3}Na.$$

Ob es auch ein Molekül mit kleinem elektrischen Moment gibt, welches man zum Unterschied einfach so schreiben könnte: $(CH_3)_2N.R.SO_3Na$ entzieht sich unserer Kenntnis; jedoch ist es nicht ausgeschlossen, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass ein solches in geringem Prozentsatz vorhanden ist. Hier läge mit dem inneren Salz ein Fall von **Ladungsisomerie** vor.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass von einer **Rückbildung** des Zwitterions zum inneren Salz mit steigender Konzentration nicht

die Rede ist. Die Bildung der Zwitterionen nimmt von einer gewissen Konzentration an verhältnismässig ab und zwar dadurch, weil die zu seiner Bildung erforderliche gleichzeitige Dissoziation nicht mehr stattfindet.

Das Interesse, welches man gerade der Konstitution des Helianthin bzw. Methylorange in seinen Lösungen entgegenbringt, hat jedenfalls seine Ursache in dessen Indikatoreigenschaften. Deshalb seien darüber noch einige Worte gesagt. Die Vorstellung, die man sich in dieser Hinsicht macht, ist folgende[1]): Die undissoziierte Säure MH dissoziiert in das Anion M^- und das Wasserstoffion H^+. Die Lösung ist durch das Anion gelb gefärbt. Bei Säurezusatz bildet sich das undissoziierte Molekül MH von roter Farbe zurück. — Dabei lassen wir die basische Funktion der $(CH_3)_2N$-Gruppe ausser acht. In den verdünnten Lösungen existierte nun, aus der Farbe kenntlich, nur Anion und H-ion; der sofort einsetzende Anstieg unserer Kurve zeigt jedoch die Gegenwart des Zwitterions an und zeigt, dass ein, wenn auch geringer Übergang von $(CH_3)_2N$- zu $N(CH_3)_2H . OH$ stattgefunden haben muss. Bei Verwendung des Methylorange erfolgt der Farbenumschlag erst, wenn aus ihm die freie Säure durch Säurezusatz in Freiheit gesetzt worden ist. Wir sehen also, dass unsere Überlegungen in keinem Widerspruch mit den geltenden Ansichten über die Indikatoreigenschaften des Helianthin stehen, denn dabei kommt nur der Farbenumschlag von Gelb zu Rot bei Zurückdrängung der sauren Dissoziation in Frage. Das entspricht einem Übergang von den gelben Anionen zu den roten undissoziierten Molekülen, welche grösstenteils als innere Salze (unserer Terminologie) existent sind. Der Einfluss des Zwitterions auf die Indikatoreigenschaften dürfte dann gering sein.

In meiner Arbeit habe ich die Vermutung ausgesprochen, dass das Zwitterion des Helianthin gelb oder farblos sein dürfte. Ich zog dabei nicht, wie Thiel und Dassler[2]) behaupten, aus der Form der DEK-Konzentrationskurve den Schluss auf die Farbe; vielmehr schloss ich aus der Gestalt der Kurve auf die Existenz der Zwitterionen und aus der Farbe der entsprechenden Lösungen auf die gelbe Farbe des Zwitterions. Thiel und Dassler[3]) haben nun die verdünnten Lösungen spektralphotometrisch untersucht und schon bei ihnen einen beträchtlichen Rotgehalt konstatiert. Es ist mithin nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht zwingend notwendig — weil ja der rot gefärbte Anteil in

[1]) Treadwell, Analyt. Chemie II, S. 464, 467 (1921).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

Form innerer Salze vorkommen könnte, für welche ich die rote Farbe akzeptiert habe — anzunehmen, dass auch das Zwitterion rote Farbe hat. Die obige kurze Betrachtung über das Verhalten des Helianthin als Indikator zeigt uns jedoch, dass die Farbe des Zwitterions hierbei keine Rolle zu spielen scheint.

§ 2.

Jedenfalls liegen vorläufig die Verhältnisse nicht so einfach, als dass man aus der „dielektrischen Analyse", wie diese Methode von Thiele und Dassler genannt wird, sehr weitgehende Schlüsse ziehen kann. Ich selbst glaube darin nicht zu weit gegangen zu sein. Komplizierend kommt nämlich noch hinzu, dass zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel eine Verbindung in Form der Hydratation besteht. Alle Ionen sind mehr oder weniger hydratisiert und diese Hydratation beeinflusst die DEK der Lösung; sie wirkt erniedrigend auf die DEK des Lösungsmittels bzw. der Lösung. Dieser Effekt lässt sich aus der Dipoltheorie voraussehen und wurde schon in meiner Arbeit[1]) in § 8 behandelt. Eine mit vereinfachenden Annahmen durchgeführte Rechnung für die durch die Salze der Alkalien bewirkte Erniedrigung der DEK des Wassers, welche durch die Arbeiten von Lattey[2]) und Sommer[3]) bestätigt zu werden scheint, wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.

Betrachten wir nun die Hydratation eines Zwitterions. An den Polen eines solchen Dipols werden sich die kleineren Dipole des Wassers ausrichten, ähnlich wie Eisenfeilicht an den Polen eines Magneten, wodurch das elektrische Moment sogar eine Vergrösserung erfahren kann. [Diese Anschauung wurde schon in einer Arbeit von Fürth und Blüh[4]) betitelt: Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften des alkoholhaltigen Serums, für die Moleküle des Eiweiss entwickelt.] Die Wasserhüllen, welche ihre Entstehung einer elektrostatischen Bindung verdanken (Born, Fajans), können sich aber mit zunehmender Konzentration verändern, indem sie sich gegenseitig an der Ausbreitung hindern.

Dabei beachten wir nicht, dass im Wasser sehr wohl die von mir angenommenen Zwitterionen des Wassers existieren, also Gebilde, welche Verbindungen von Zwitterion zu Zwitterion des amphoteren

[1]) O. Blüh, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 358 (1923).

[2]) Phil. Mag. Juni 1921.

[3]) Unveröffentlichte Dissertation, Berlin, 1923.

[4]) Kolloidzeitschr. **34**, 129 (1924).

Elektrolyten herstellen können, wie es Fig. 1 zeigt. Es wird daher notwendig sein, den hier geschilderten sehr wesentlichen Bindungserscheinungen von Lösungsmittel und Gelöstem Aufmerksamkeit zu schenken. Hier kann vielleicht die „dielektrische Analyse" Aufklärung bringen. — Es wird sich empfehlen, und der Verfasser beabsichtigt es auch, die Messungen der DEK nicht mit der Drudeschen Methode auszuführen, sondern mit einer empfindlicheren, wie man sie schon in der verbesserten Nernstschen besitzt.

Nach den hier und an anderem Orte entwickelten Vorstellungen über den Einfluss der Hydratation der Ionen auf die DEK des Wassers, scheint es mir nicht ausgeschlossen, diese Erscheinung zur Erklärung der Herabsetzung der DEK von Lösungen amphoterer Substanzen von

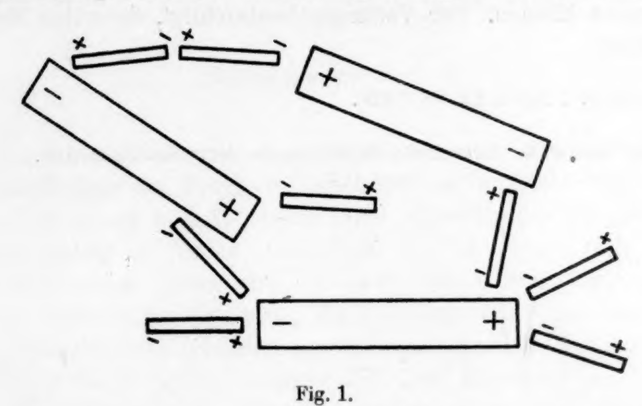


Fig. 1.

gewissen Konzentrationen an, heranzuziehen. Diese Anschauung dürfte eigentlich mehr an sich haben, als die Annahme eines Einflusses der Viskositätserhöhung. Jedoch gehen beide Erscheinungen Hand in Hand.

Gelegentlich dieser Ausführungen will ich noch auf eine Frage hinweisen, bei deren Entscheidung die dielektrische Methode mit Vorteil wird Verwendung finden können. Es handelt sich um die noch nicht geklärte Frage nach der Konstitution geschmolzener Elektrolyte. Einerseits ist man aus Messungen der Oberflächenspannungen geschmolzener Salze und Anwendung der Formel von Eötvös genötigt, eine assoziierte Struktur anzunehmen, die aber doch, da diese Salzschmelzen leitend sind, mit einer elektrolytischen Dissoziation verbunden sein muss. Andererseits glaubt man wegen der grossen Leitfähigkeiten eine vollständige Dissoziation annehmen zu müssen. Lorenz[1]) hat zur Er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 63 (1912).

klärung der scheinbaren Überdissoziation die gleiche Erklärung herbeigezogen, wie für die Wanderung der Wasserstoff- und Hydroxylionen im Wasser; dass nämlich auch in den geschmolzenen Salzen die elektrische Leitung in eine Hittorfsche und Grotthussche zerfällt. So wird die Gegenwart von assoziierten Molekeln verständlich.

Es ist in Analogie zum Wasser anzunehmen, dass diese Molekülaggregate grosse Dipolmomente tragen werden, was durch Messungen der DEK geschmolzener Salze wird bewiesen werden können. Vorläufig steht der experimentellen Prüfung gerade das Leitvermögen dieser Schmelzen im Wege. Es ist aber zu erwarten, dass die neue Methode von Fürth[1]), bei welcher die Leitfähigkeit berücksichtigt wird, nach Fertigstellung der erforderlichen Apparatur in diese Frage wird Klarheit bringen können. Der Verfasser beabsichtigt, derartige Messungen auszuführen.

---

1) Zeitschr. f. Physik **22**, 98 (1924).

Prag, Institut für theoretische Physik an der deutschen Universität.
April 1924.

Über den Zustand des in Platin gelösten Wasserstoffs.

Von

K. Bennewitz und P. Günther.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 24.)

Trotz sehr zahlreicher Untersuchungen über das System Platin-Wasserstoff kann die Frage, in welchem Zustande sich der im Platin gelöste Wasserstoff befindet, noch nicht als völlig geklärt gelten. Dass der Wasserstoff in Atome dissoziiert sei, ist schon früh von den Chemikern, selbst schon von Faraday, zur Klärung der an Platinflächen stattfindenden Katalysen, die gleichsam mit Wasserstoff in statu nascendi zu verlaufen schienen, angenommen worden. Ein fast zwingender Beweis dafür ist in neuester Zeit von Sieverts und Jurisch[1]) durch die Beobachtung erbracht worden, dass die Löslichkeit von Wasserstoff in Platin, ebenso wie dies schon vorher von Winkelmann für die Diffusionsgeschwindigkeit festgestellt worden war, der Quadratwurzel aus dem Druck proportional ist. Auch die besondere chemische Wirksamkeit von Wasserstoff, der durch Eisen diffundiert ist — wobei wahrscheinlich ein dem System Platin—Wasserstoff ganz analoger Fall vorliegt — ist in neuester Zeit von Bodenstein[2]) gegenüber Sauerstoff festgestellt worden.

Wenn somit der molekulare Zustand des Wasserstoffs im Platin auf Grund chemischer und physikalischer Beobachtungen[3]) als unmöglich erklärt werden kann, so bleibt noch die Frage offen, ob das Wasserstoffatom als solches im Platin erhalten bleibt, oder ob es noch weiter

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 221 (1912).
[2]) Drud. Ann. **8**, 388 (1903).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 517 (1922).

in das positive und negative Elektron zerfällt. Aus Untersuchungen von Richardson[1]) über die Emission von positiven Wasserstoffionen aus positiv geladenen, mit Wasserstoff beladenen Platinelektroden ergibt sich als naheliegend die Annahme, dass der Wasserstoff auch im Platin selber als positives Ion getrennt von dem negativen Elektron vorhanden sei. Richardson konnte die Emission der positiven Wasserstoffionen in ganz entsprechender Weise wie die von negativen Elektronen qantitativ erfassen.

Unter Zuhilfenahme der Bohrschen Vorstellungen über den Atombau ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Behandlung der Frage. Stellt man sich in zulässiger Idealisierung das Kristallgitter des Platins kubisch flächenzentriert vor, so ergibt sich für den Elementarwürfel eine Kantenlänge von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm. Aus dem Schmelzpunkt errechnet sich der Durchmesser des Platinatoms zu $2{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$ cm. Es verbliebe somit ein Zwischenraum von etwa $0{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ cm. Demgegenüber besitzt das Bohrsche Wasserstoffatom einen Durchmesser von $1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ cm. Schreiben wir selbst dem Platinatom einen Durchmesser von nur $1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ cm Grösse zu, was sicher zu klein ist, so bleibt im Gefüge des Platingitters kaum Platz für das Bohrsche Wasserstoffmodell. Jedenfalls müssen die Bahnen des Elektrons um den Wasserstoffkern infolge der sehr starken Felder zwischen dem Platinatom, die in der Kohäsion und in der grossen Sublimationswärme des Platins ihren beobachtbaren Ausdruck finden, soweit von den Bohrschen Bahnen verschieden sein, dass von einer Zuordnung eines bestimmten Kernes zu einem bestimmten Elektron im Sinne des Bohrschen Modells sehr wahrscheinlich nicht mehr gesprochen werden kann. Das Vorhandensein von Wasserstoffmolekülen ist a fortiori ausgeschlossen.

Zu dieser Vorstellung, dass der Wasserstoff in Form freier Kerne und Elektronen im Platin vorhanden sei, gelangt man noch auf andere Weise. Denkt man sich ein Bohrsches Modell in einem fingierten Medium der Dielektrizitätskonstante D, so würde die Energie gegeben sein durch:

$$\varepsilon = -\frac{2\pi^2 m e^4}{D^2} \cdot \frac{1}{n^2 h^2}.$$

Nun wissen wir, dass die Dielektrizitätskonstante nicht als subatomare Eigenschaft, sondern als ein Mittelwert über im Einzelnen nicht erfassbare Eigentümlichkeiten der Elementarfelder im Gitter zu betrachten und darum auf Betrachtungen über elementare Gebilde in

[1]) Phil. Mag. [6] 7, 266 (1904).

keiner irgendwie strengen Weise anwendbar ist. Wenn wir nun trotzdem das fingierte Medium durch das Medium des Lösungsmittels, hier also des Platins, ersetzen wollen, so ist das nicht so zu verstehen, als wenn damit die Elementarprozesse durch obige Gleichung richtig wiedergegeben würden; wohl aber dürfen wir annehmen, dass der Gesamteffekt so wäre, als ob wir über sie gemittelt hätten. Ein ähnliches Verfahren verwendet Debye[1]), wenn er die Anziehungskraft zwischen zwei einzelnen Ionen in wässeriger Lösung unter Zuhilfenahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels berechnet.

Da nun die Dielektrizitätskonstante eines Metalles mit ∞ anzusetzen ist, so würde die mittlere Atomenergie gemäss obiger Gleichung zu Null; das bedeutet aber die vollständige Dissoziation der Atome.

In einer langbekannten Erfahrungstatsache kann unter Berücksichtigung der absoluten Atomdimensionen ein Hinweis auf die Dissoziation des Wasserstoffatoms erblickt werden. Bekanntlich diffundiert Wasserstoff durch Platin sehr viel schneller als irgendein anderes Gas, so dass bei Weissglut Wasserstoff durch dünne Platinwände nahezu widerstandslos hindurchgeht. Nun ist aber auch der Durchmesser des Wasserstoffatoms nicht grössenordnungsmässig von dem des Wasserstoffmoleküls und auch nicht von dem zahlreicher anderer Gasmoleküle verschieden, so dass die extrem hohe Diffusionsgeschwindigkeit merkwürdig erscheint. Nimmt man dagegen eine vollständige Dissoziation der Wasserstoffatome im Platin an, so muss bei dem grössenordnungsmässig anderen Durchmesser des Wasserstoffkernes gegenüber jedem anderen atomaren Gebilde sich eine extrem hohe Diffusionsgeschwindigkeit ergeben[2]). Das läuft darauf hinaus, dass dem Wasserstoffkern in heißem Platin wirklich die Beweglichkeit zukommt, die er in wässerigen Elektrolytlösungen als positives Wasserstoffion infolge von Hydratation nicht hat.

Im folgenden soll nun versucht werden, eine Reihe eigener und fremder Experimente unter dem Gesichtspunkt dieser Arbeitshypothese zu betrachten. Die Problemstellung ist sehr allgemeiner Art. Unter der Annahme der vollständigen Dissoziation des Wasserstoffs wäre das mit Wasserstoff beladene Platin nämlich ein Metall, welches nicht nur wie jedes andere Metall „freies" negatives Elektronengas enthielte, sondern zugleich noch freies positives Elektronengas.

---

1) Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

2) Es liegt nahe, die ebenfalls recht beträchtliche Diffusionsgeschwindigkeit des Heliums durch Platin in gleicher Weise durch den Zerfall in ein α-Teilchen und zwei Elektronen zu erklären.

Die Betrachtung eines mit Wasserstoff beladenen Platindrahtes als einer im elektrischen Felde positive Ionen emittierenden Elektrode in Analogie zu der negative Elektronen emittierenden Glühkathode ist von Richardson[1]) in einer schon genannten Arbeit durchgeführt worden. Aber in mehreren Beziehungen kann der Vergleich des positiven mit dem negativen Elektronengas experimentell nicht streng durchgeführt werden. Während nämlich die Zahl der an der metallischen Leitung beteiligten freien negativen Elektronen etwa kommensurabel mit der Zahl der Metallatome sein dürfte, bleibt die Zahl der Wasserstoffkerne auch im Falle der Sättigung grössenordnungsmässig dahinter zurück. Nach den Versuchen von Sieverts und Jurisch[2]) ist die Löslichkeit des Wasserstoffs in kompaktem Platin zu folgenden Werten bestimmt worden:

100 g Platin absorbieren	
bei Grad	mg H_2
409	0·006 (?)
827	0·009
1033	0·021
1136	0·036
1239	0·055
1342	0·084

Selbst bei der hohen Temperatur von 1342° C. kommen demnach auf einen Wasserstoffkern immer noch etwa 6000 Platinatome. Das positive Elektronengas, das ohnehin nur zusammen mit einem grossen

[1]) Loc. cit.

[2]) Dass es sich bei dem System Platin—Wasserstoff um einen Vorgang echter Lösung und keiner Adsorption handelt, ist von Sieverts und Jurisch zwar nicht direkt geprüft worden, doch kann die von Sieverts bei dem System Nickel—Wasserstoff gemachte Beobachtung, dass die von einem kompakten Stück Nickel aufgenommene Wasserstoffmenge der Masse des Metalls proportional und ganz unabhängig von der Grösse der Oberfläche ist, auf das Platin ohne weiteres übertragen werden. Nach Sieverts nimmt das Platin in bezug auf sein Verhalten gegen Wasserstoff unter anderen untersuchten Metallen insofern eine Sonderstellung ein, als die absolute Menge des Gases immer vergleichsweise gering, der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit aber besonders gross ist; so wächst die Löslichkeit in dem Gebiet von 830° bis 1340° auf fast das Zehnfache, während in dem gleichen Temperaturbereich die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisen nur auf das Dreifache, im Nickel nicht einmal auf das Doppelte ansteigt. Aus den Sievertsschen Zahlen kann man unter der Voraussetzung, dass es sich wirklich um Gleichgewichtseinstellungen handelt, die molekulare Lösungswärme des Wasserstoffs berechnen. Diese ergibt sich dann für 1188° zu 14500 cal., während sich beim Nickel

Überschuss von negativem Elektronengas vorhanden sein kann, ist also obendrein nur in sehr geringer Konzentration im Metalle herstellbar.

Einer experimentellen Entscheidung muss die Frage zugänglich sein, ob der Wasserstoff unmittelbar beim Austritt aus dem Platin ionisiert ist oder nicht. Allerdings darf man nicht erwarten, dass es gelänge, den Wasserstoff durch Anlegung eines Gegenfeldes überhaupt am Austreten aus dem Platin zu hindern. Von den positiven Kernen muss man sich vorstellen, dass sie an dem im Innern des Metalls herrschenden Wärmegleichgewicht teilnehmen, da eine Entartung wie bei den Elektronen hier wegen der grösseren Masse nicht in Frage kommt, und beim Austritt aus der Metalloberfläche die dementsprechende Geschwindigkeit haben. Zahlenmässig ergibt sich nun, dass die Geschwindigkeit eines aus einem 1000° heissen Platinblech austretenden Wasserstoffkerns noch hinreicht, um den Kern gegen ein Feld von 100 Volt pro Zentimeter 10^{-4} cm weit anlaufen zu lassen. Auf dieser Strecke ist dem Kern nun eine besonders günstige Möglichkeit zur Rekombination gegeben. Da nämlich gleichzeitig mit dem Kern durch das Feld beschleunigt auch negative Elektronen aus dem Platinblech austreten, die in unmittelbarer Nähe am Blech noch eine verhältnismässig geringe Geschwindigkeit haben, wird sich in dem Gebiet, das der Kern bei seinem Sprunge aus der Oberfläche heraus zu durchlaufen hat, eine Elektronenwolke befinden, in der die Rekombination grössenordnungsmässig leichter vonstatten geht, als bei einem Kern inmitten neutralen Molekülgases. Man darf also den Effekt einer elektrischen

---

bei 1174° 3200 cal. ergeben. Nun beträgt die zur Auflösung eines Wasserstoffmoleküls in zwei Kerne und zwei Elektronen im feldfreien Raum erforderliche Energie 740000 cal. Es wäre vorstellbar, dass die im Vergleich zum Platin geringe Lösungswärme des Wasserstoffs im Nickel damit zusammenhängt, dass sich zwischen einzelnen Nickelatomen und einzelnen Wasserstoffkernen eindeutige Zuordnungen herstellen, die exotherm sind und einer chemischen Verbindung zwischen Nickel und Wasserstoff einigermassen nahekommen. Tatsächlich ist von Schlenck und Weichselfelder eine Verbindung NiH_2 [Ber. d. D. Chem. Ges. **56**, 2230 (1923)] unter bestimmten Umständen festgestellt worden. Die besonders geringe Fähigkeit des Platins, hydridähnliche Verbindungen zu bilden, würde in der vergleichsweise hohen Lösungswärme des Wasserstoffs in ihm zum Ausdruck kommen, indem der negativen Energiebilanz der Auflösung des Moleküls in Kerne und Elektronen nur wenige Vorgänge mit positiver Wärmetönung entgegentreten. Dass der Energieinhalt des vollkommen dissoziierten H-Atomes innerhalb des Platingitters ein ganz anderer ist als im feldfreien Raum ist zweifellos, und darum ist der grosse Betrag der zum Zerfall des Moleküls in Kerne und Elektronen im feldfreien Raum erforderlichen Energie (740000 cal.) kein Argument gegen die Zulässigkeit der Arbeitshypothese.

Drosselung des durch Platin diffundierenden Wasserstoffs nicht erwarten. Ein Versuch hierüber wurde von uns in der Weise angestellt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch die Wände eines hoch erhitzten Platinröhrchens, das abwechselnd auf plus oder minus 110 Volt geladen war, bestimmt wurde. Es zeigte sich kein Einfluss der elektrischen Ladung, obgleich Kontrollversuche das ausschliessliche Vorliegen einer Diffusion ohne Störung durch irgendwelche noch so kleine Undichtigkeiten bewiesen[1]).

Wohl aber liess sich das Vorhandensein von Ionen beider Vorzeichen in unmittelbarer Nähe der Platinoberfläche durch Herausholen von Ionen aus dieser Wolke mittels eines elektrischen Feldes nachweisen. Hierzu diente folgende Versuchsanordnung: Drei zylindrische Elektroden aus Platin, Silber und Kupfer waren durch eine Bernsteinisolierung in eine mit Wasserstoff gefüllte Glaskugel eingeführt. Die innere Oberfläche der Glaskugel war mit einem leitenden Silberüberzug versehen und die ganze Kugel befand sich in einer elektrisch heizbaren Magnesiapackung. Die innere Belegung der Glaskugel wurde auf plus oder minus 110 Volt geladen und je eine der Metallelektroden mit einem Wulffschen Elektroskop verbunden. Bei Zimmertemperatur und noch weit darüber erfolgte kein Übergang elektrischer Ladung durch die Gasmasse von der Silberbelegung zur Elektrode. Wenn die Platinelektrode mit dem Elektroskop verbunden war, so begann das Elektroskop bei negativer Ladung des Silberbelags bei etwa 425° sich langsam aufzuladen, während die Silberelektrode bei der gleichen Temperatur noch keine Ladung aufnahm.

Verband man das isolierte Gehäuse des Elektroskops mit der Silberelektrode und die Platinelektrode mit dem Blättchen, während die äussere Belegung auf — 110 Volt gehalten wurde, so bildeten sich, da das Platin eher eine elektrische Ladung annahm, zwischen dem Silber und dem Platin bei Temperaturen von 425° bis 485° Potentialunterschiede bis zu 70 Volt heraus, die bei noch stärkerer Erhitzung oder auch schon bei längerem Warten wieder zurückgingen, indem das Silber nun auch das Potential der äusseren Belegung annahm. Im

[1]) Bei diesen Versuchen fiel es auf, dass das Platinröhrchen nach dem Erkalten die letzte Menge des gelösten Wasserstoffs sehr langsam abgab, was mit einer Beobachtung von Sieverts [Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 221 (1903)] nicht übereinstimmt, wohl aber mit einer Angabe von Bodenstein [Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 736 (1903)]. Nach dem Erkalten nahm der Druck in dem Röhrchen noch lange Zeit ganz langsam zu, bis er schliesslich durch Diffusion des Wasserstoffs durch die Platinwand wieder abnahm und schliesslich unter Atmosphärendruck herunterging.

wesentlichen das gleiche Bild ergab sich, wenn an Stelle der negativen Ladung eine positive von 110 Volt angelegt wurde. Die Potentialdifferenz bildete sich dann zwischen 355° und 430° aus. Wurde statt der Silberelektrode die Kupferelektrode mit dem Elektroskop verbunden, so zeigte sich praktisch die gleiche Erscheinung.

Die Erklärung für diese Beobachtungen ist darin zu suchen, dass sich am Platin, sobald der Lösungsvorgang einsetzt, in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche, wo die Atomkräfte noch wirksam sind, freie positive und negative Elektronen befinden. Sobald ein Elektron das Wirkungsfeld der Atomkräfte verlässt, wird es von dem angelegten Felde fortgeführt und rekombiniert im Gasraum oder es kommt an dem Silberbelag zur Entladung. Das Platin bleibt nach der Fortführung solcher Ionen entgegengesetzt geladen zurück. Dass der Übergang bei positiver Ladung der äusseren Belegung bei tieferen Temperaturen als bei negativer Beladung vor sich geht, ist darauf zurückzuführen, dass die negativen Elektronen infolge ihrer kleineren Masse das Gebiet in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche, in dem zur Rekombination Gelegenheit geboten ist, schneller durchlaufen als die positiven Kerne. Dass beim Silber und Kupfer der Ladungsübergang erst bei viel höheren Temperaturen erfolgt, hat darin seinen Grund, dass der Lösungsvorgang des Gases in dem Metall, der grundsätzlich auch hier zu einer Ionisierung der Gasatome in den starken Feldern zwischen den Metallatomen führt, hier langsamer stattfindet.

Durch diese Auffassung scheint nun eine Deutung für den katalytischen Einfluss des Platins auf Hydrierungsreaktionen gegeben zu sein. Dass dem Wasserstoffion, verglichen mit dem Wasserstoffmolekül eine sehr erhöhte chemische Reaktionsfähigkeit zukommt, kann als sicher gelten. Aber ausser den Ionen treten in unmittelbarer Nachbarschaft der Platinoberfläche noch hoch aktivierte Zustände von Wasserstoffatomen oder Molekülen dadurch auf, dass bei der Rekombination der Ionen, die wir nach den früheren Überlegungen in der Grenzschicht anzunehmen haben, nicht sofort das energieärmste Produkt, das inaktive Wasserstoffmolekül entsteht, sondern die Zwischenstadien der energiereicheren aktivierten Zustände durchlaufen werden. Der Sitz der katalytischen Wirkung ist demnach nicht im Platin, sondern in der Nachbarschaft seiner Oberfläche zu suchen.

Es liegt der Gedanke nahe, aus der von der Oberfläche des Metalles lagernden Ionenwolke Ionen fortzublasen und noch in grösserer Entfernung von dem Platinblech als solche nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde Wasserstoff über einen Platinzylinder und im Abstande

von etwa 5 cm dahinter über einen Kupferzylinder geblasen, der isoliert mit dem Blättchen des Elektroskops verbunden werden konnte. In der Achse dieses Kupferzylinders war noch ein geerdeter Kupferdraht befestigt, so dass ein Kondensator entstand, durch den der Wasserstoff als Dielektrikum hindurchstrich. Hatte der Wasserstoff bei der Berührung mit dem Platinzylinder Zimmertemperatur gehabt, so erwies er sich beim Durchstreichen des Kondensators als nichtleitend. Wenn der Wasserstoff jedoch bei höherer Temperatur mit dem Platin in Kontakt gewesen war, so entlud sich der geladene Kondensator infolge des Auftretens von Ionen in dem wieder nahezu auf Zimmertemperatur abgekühlten Wasserstoffstrom. Entfernte man den die innere Belegung des Kondensators bildenden Kupferdraht, so lud sich der Kupferzylinder in dem Gasstrom, der bei höherer Temperatur über den Platinzylinder gestrichen war, positiv auf, während andererseits unter der gleichen Bedingung eine negative Aufladung des Platinzylinders nachgewiesen werden konnte. Durch diese Versuche ist bewiesen, dass bei dem Kontakt von Wasserstoff und Platin bei hohen Temperaturen eine Ionisierung auftritt, und zwar so, dass positive Ionen vom Gasstrom fortgeführt werden. Bei den Versuchen war die Strömungsgeschwindigkeit so gering, dass ein elektrischer Effekt durch Reibung ganz ausgeschlossen war.

Nach der Ausführung dieser Versuche erschien eine Arbeit von P. Andersen[1]), der Beobachtungen nach Art der letztbeschriebenen gemacht hat und sogar hat zeigen können, dass der Wasserstoff, der heiss über Platin gestrichen ist, noch in ziemlich beträchtlicher Entfernung von dem Platinkatalysator eine erhöhte chemische Aktivität zeigt. Diese Fernkatalyse konnte so nachgewiesen werden, dass die Temperaturen bestimmt wurden, bei denen Wasserstoff mit Schwefel oder mit Kupferoxyd zu reagieren begann. Es zeigte sich nun, dass Wasserstoff, der vorher erhitzt über Platin gestrichen ist, bei tieferer Temperatur zur Reaktion gelangt als Wasserstoff, der nicht mit Platin in Berührung war. Infolge dieser Veröffentlichung von Andersen haben wir unsere ähnlichen Versuche nicht weiter fortgesetzt.

Ein zwingender Beweis für das Vorhandensein des Wasserstoffs in Ionenform wäre durch Elektrolyse einer Metall-Wasserstofflösung zu führen. Da die Beweglichkeit des Wasserstoffkernes etwa 60 mal $\left(\sqrt{\frac{m_{H^\cdot}}{m_e}}\right)$ geringer ist als die der Elektronen, und da die Elektronen in

[1]) Journ. Chem. Soc. **121**, 1153 (1922).

ungeheurem Überschuss vorhanden sind, stellen sich dem experimentellen Nachweis der Elektrolyse grosse Schwierigkeiten entgegen. Dazu kommt noch ein anderer Umstand. Da die Kerne am Temperaturgleichgewicht teilnehmen, kommt ihnen bei 0° eine mittlere Geschwindigkeit von etwa 2600 m/Sek. zu. Die durch Anlegen eines Feldes von 1 Volt pro cm auf einer freien Weglänge zu erzielende Geschwindigkeit beträgt dagegen nur etwa 4·4 m/Sek.; das Anlegen stärkerer Felder aber wirkt gleichzeitig temperaturerhöhend.

An die Beobachtung von Polarisationserscheinungen kann wegen der metallischen Leitfähigkeit des Platins nicht gedacht werden.

Schliesslich konnte für die Frage nach dem Zustande des Wasserstoffs im Platin eine Messung des elektrischen Widerstandes von dem mit Wasserstoff beladenen Platin von Bedeutung sein. Eine Abnahme des Widerstandes mit der Gasbeladung wäre infolge der Vermehrung der Elektronenzahl leicht verständlich. Eine solche Abnahme ist auch von Pirani[1]) beobachtet worden, der sie jedoch in nicht sehr bestimmter Weise mit irgendwelchen Verunreinigungen des Wasserstoffs, die sich auf dem Platin niedergeschlagen hätten, gedeutet hat. Im Gegensatz dazu ist bei Tantal und Palladium eine Widerstandszunahme durch Wasserstoffbeladung beobachtet worden. Von uns wurde auch beim Platin eine Zunahme des Widerstandes mit der Wasserstoffbeladung beobachtet, was mit den Angaben Piranis insofern nicht im Widerspruch steht, als wir Wasserstoff elektrolytischer Herkunft, der noch in der üblichen Weise vom Sauerstoff befreit war, verwandten und somit gar keinen Grund hatten, das Vorhandensein von Verunreinigungen anzunehmen. Als wir unseren Befund einer Widerstandszunahme bei der Wasserstoffbeladung schon für gesichert hielten, erschien eine Arbeit von Suhrmann[2]), der mit grösster experimenteller Sorgfalt die Widerstandsänderung einer durch Erhitzen im Vakuum allmählich entgasten, ursprünglich mit Wasserstoff beladenen Platinfolie beobachtet hatte und zur Feststellung einer Widerstandszunahme bei der Entgasung gelangt war.

Unsere Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass ein Platindraht von 0·05 mm Dicke und 8 cm Länge zwischen zwei dicken Platindrähten so befestigt war, dass er in einer Schleife frei aushing. Der Draht befand sich in einem Glasgefäss, das abwechselnd mit Wasserstoff gefüllt und evakuiert werden konnte und das aussen in

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 555 (1905).
[2]) Zeitschr. f. Physik **19**, 1 (1923).

ein Wasserbad eintauchte. Die Widerstandsmessung erfolgte in der üblichen Brückenschaltung mit Spiegelgalvanometer und erlaubte bei einem Gesamtwiderstand von etwa 8 Ω eine Änderung von $5 \cdot 10^{-4}$ Ω zu messen. Die Messungen wurden stets an dem völlig erkalteten Draht bei der Temperatur des Wasserbades, die innerhalb eines Grades schwankte, ausgeführt und nach der bekannten Temperaturabhängigkeit des Platinwiderstandes auf eine normale Zimmertemperatur reduziert. Eine Erwärmung des Drahtes während der Messung durch den verwandten Messstrom war praktisch ausgeschlossen, was auch durch Variation des Messstromes bestätigt wurde.

Eine Schwierigkeit in der Deutung der Versuchsergebnisse lag in dem Auftreten des Tempereffektes nach dem Glühen des Drahtes. Ein Platindraht zeigt bei längerem Glühen zunächst eine Widerstandabnahme, die durch Rekristallisation zu erklären ist und die sich als Gang innerhalb einer Versuchsreihe äussert. Bei unseren Beobachtungen war anfangs dieser Tempereffekt von derselben Grössenordnung wie die durch die Wasserstoffbeladung verursachte Widerstandsänderung des Platins. Aber dennoch wirkte bei der grossen Mehrzahl aller Beobachtungen die Gasbeladung des Drahtes jedesmal widerstandserhöhend und die Entgasung widerstandsvermindernd (siehe Fig. 1). Wir wählten absichtlich anfangs nur Glühtemperaturen von 750° bis 850°, um den Tempereffekt möglichst klein bleiben zu lassen, während Suhrmann Glühtemperaturen bis zu 1600° angewandt hat. Nun erfährt ein Platindraht durch den Tempereffekt eine Widerstandsabnahme aber nur bis zu einem bestimmten Minimum, von welchem an durch Bildung grosser Kristallite eine Lockerung des Drahtgefüges und mit der Abnahme der Berührungsfläche zwischen den einzelnen Kristalliten eine Zunahme des Widerstandes eintritt. Suhrmann hat seine Versuche in diesem Gebiet der spontanen Widerstandszunahme angestellt, weshalb sie mit den unseren wohl nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Wir haben mehrere Versuche in der Nähe des Widerstandsminimums, wo die spontane Widerstandsänderung jedenfalls sehr klein ist, angestellt und sind bei diesen Versuchen nun auch bis zu Glühtemperaturen von etwa 1200° heraufgegangen. Unter diesen Umständen nun überwog der Einfluss der Wasserstoffbeladung sehr weitgehend die spontane Widerstandsänderung, und wir halten den Tatbestand der Widerstandszunahme bei der Auflösung von Wasserstoff in Platin danach für gesichert.

Dass dieser Befund analog den Beobachtungen an Palladium und Tantal ist, scheint uns allerdings ohne Bedeutung zu sein, da diese

beiden Metalle, die grössenordnungsmässig mehr Wasserstoff zu lösen vermögen als Platin, nur mit sehr starker Wasserstoffbeladung gemessen sind, was zu strukturellen Veränderungen des Metalls infolge der Ausdehnung bei der Gasaufnahme führen musste. Es wird lohnend sein, auch diese Metalle mit geringer Gasbeladung zu messen.

Eine theoretische Deutung unseres Befundes lässt sich in folgender Weise geben. Es ist bei Elektrolytlösungen bekannt, dass die im

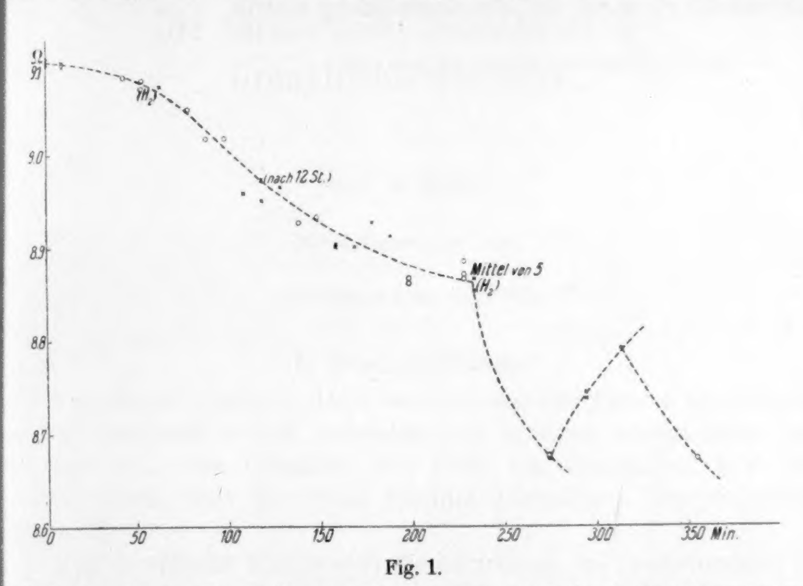


Fig. 1.

Als Abszisse ist die Gesamtglühzeit in Minuten und als Ordinate der Widerstand aufgetragen. Die mit $\times$ versehenen Beobachtungen sind nach dem Glühen in H_2, die mit ○ versehenen nach dem Glühen im Vakuum erhalten. Bis zu 230 Minuten ist der Tempereffekt überwiegend, die Glühtemperaturen waren bis dahin mässig (700—850°). Von hier ab wurden höhere Temperaturen (1200°) verwandt. Nunmehr wird erkennbar, dass ein Glühen im Vakuum eine Abnahme, ein solches in H_2 eine Zunahme des Widerstandes zur Folge hat.

elektrischen Felde entgegengesetzt wandernden Ionen sich gegenseitig zu hindern vermögen. Im Falle des Wasserstoffs im Platin müsste die Wanderungsgeschwindigkeit des Wanderstoffkernes im Durchschnitt etwa 60 mal geringer sein als die der Elektronen. Da aber im festen Körper im Gegensatz zu den Elektrolytlösungen den Elektronen und vermutlich auch den Kernen nur bestimmt begrenzte Bahnen zur fortschreitenden Bewegung und damit zum Elektrizitätstransport durch die gesamte Masse des Metalls zur Verfügung stehen, so erscheint es wohl

denkbar, dass die Hemmung der gegenseitigen Beweglichkeit entgegengesetzt wandernder Ionen hier viel stärker in Erscheinung tritt, als bei den Elektrolytlösungen, indem hier ein Kern auf einmal ein grösseres Stück einer für die Elektronen sonst freien Bahn abzusperren vermag. Durch diese Überlegung wäre es zu verstehen, warum ein Wasserstoffkern mehr als **ein** Elektron in bezug auf den Stromtransport ausser Wirksamkeit zu setzen vermag, so dass schliesslich eine Widerstandszunahme mit der Gasbeladung eintritt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Quantenempfindlichkeit der Uranyloxalatphotolyse.

Von

Paul F. Büchi.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 24.)

I. Geschichtliches.

Nachdem Buchholz[1]) 1805 die Lichtempfindlichkeit eines Systems, welches Uransalze enthält (Uransalze und Alkohol), gezeigt hatte, war die Zersetzung der Oxalsäure mit Hilfe von Uransalzen, bzw. des Uranyloxalates, eine der ersten bekannt gewordenen Lichtreaktionen dieser Art.

1842 beschreibt Ebelmen[2]) die Zersetzung des Uranyloxalates im Licht. Nach ihm erfolgt sie unter Abgabe von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in wechselndem Verhältnis und unter Zurücklassung eines braunvioletten Körpers, der von ihm als U_3O_8 bzw. dessen Hydrat betrachtet wurde. Niepce de St. Viktor und Corvisart[3]) zeigten, dass die Zersetzung der Lösungen von Oxalsäure mit Uransalzen eine ausschliessliche Lichtreaktion ist, indem sie die Beständigkeit des Systems im Dunkeln, selbst bei Wasserbadtemperatur, nachwiesen. — Der erste, welcher die Reaktion genauer zu untersuchen begann, war W. Seekamp[4]). Er liess eine Lösung von Uranylnitrat und Oxalsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung sich zersetzen. Dabei schied sich ein grünes Pulver aus, das von ihm als Uranooxalat $U(C_2O_4)_2 . 6H_2O$ charak-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (1) **56**, 142 (1805).
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **5**, 189 (1842); Lieb. Ann. **43**, 294 (1842).
[3]) Compt. rend. **49**, 368 (1859); Lieb. Ann. **37**, 112 (1860).
[4]) Lieb. Ann. **122**, 113 (1862).

terisiert wurde. In der zurückbleibenden Lösung liess sich Ameisensäure nachweisen. Die Analyse des aufgefangenen Gases ergab ein Überwiegen des Kohlendioxyds über Kohlenoxyd. Seekamp erfasst die Photolyse der Oxalsäure durch die Gleichung:

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO.$$

Die gebildete Ameisensäure will er in dieser ersten Arbeit als aus CO im status nascens entstanden betrachtet haben. Seine späteren Arbeiten mit den Homologen der Oxalsäure und anderen organischen Säuren[1]) brachten ihn aber zum Analogieschluss: Ameisensäure bildet sich aus Oxalsäure durch Kohlendioxydabspaltung:

$$H_2C_2O_4 = HCOOH + CO_2.$$

H. Fay[2]), teilweise unter Benutzung der unveröffentlichten Resultate von H. C. Jones, gelangte im wesentlichen zu einer Bestätigung der Angaben Seekamps. Seine Lösungen bestanden aus Uranyloxalat gelöst in wässeriger Oxalsäure verschiedener Konzentration. Die von ihm gefundene Tatsache, dass die Summe von Ameisensäure und Kohlenoxyd in Molen ausgedrückt sich stets kleiner ergab, als die Anzahl gebildeter Mole Kohlendioxyd, drückt nichts anderes als die Bildung des Uranosalzes aus, gemäss der Bruttogleichung:

$$U^{VI} + C_2O_4'' = 2\,CO_2 + U^{IV}.$$

Angaben über die prozentualen Beträge der drei Teilreaktionen (Kohlenoxyd-, Ameisensäure- und Uranosalzbildung) fehlen. — Das Hauptinteresse Fays wandte sich dem schliesslich erhaltenen Niederschlag zu. Er wies nach, dass zwei solche auftreten: Ein grüner, kristallinischer, entsprechend dem Seekampschen Befunde aus Uranooxalat bestehend, und in der Schlussperiode der Zersetzung, bei geringem Oxalsäuregehalt, ein purpurbrauner, amorpher Niederschlag, im wesentlichen identisch mit dem von Ebelmen erhaltenen. Die Analyse des letzteren ergab, dass es sich um ein Urano-Uranylhydroxyd handelt, das aber stets noch wenig „Kohlenstoff", d. h. wohl Oxalsäure, enthielt. — Zur Frage der Herkunft der Ameisensäure äussert sich Fay auf Grund eines Versuches von Jones, bei welchem ein Kohlenoxydstrom durch eine sich zersetzende Uranyloxalatlösung geschickt wurde, im Sinne der Verneinung der Bildung aus Kohlenoxyd. Ein gleiches Resultat erhielt später auch E. Baur[3]).

---

1) Lieb. Ann. **133**, 254 (1865); **278**, 373 (1894).
2) Amer. Chem. Journ. **18**, 269 (1896).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 641 (1912).

In zwei Arbeiten griff R. F. Bacon[1]) die Untersuchungen erneut auf. In der ersten beschränkte er sich auf die Messung des gebildeten Gases eines dem Sonnenlicht ausgesetzten Gemisches von Uranylacetat und Oxalsäure. Diese einseitige Betrachtung brachte ihn neben anderem zum Schluss: Ameisensäure wird mit Uransalzen im Licht nicht zerlegt. Mit diesem Befund schien ihm für die Oxalatphotolyse die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd wahrscheinlich, ohne dass er aber experimentelle Belege dafür aufgebracht hätte[2]). — Vom experimentellen Standpunkt aus muss die zweite Arbeit als verbessert betrachtet werden durch Anwendung der Titration der Oxalsäure nach der Belichtung. Im Wesentlichen fand er: Bei konstanter Uranylacetatkonzentration ist innerhalb weiter Grenzen die Menge der zersetzten Oxalsäure von der anfänglich vorhandenen Konzentration derselben unabhängig. Bei konstanter Oxalsäurekonzentration und steigender Uransalzmenge zeigt sich ein langsames, asymptotisches Ansteigen der zersetzten Oxalsäuremenge, eine Erscheinung, welche im Sinne wachsender Absorption der Strahlung ihre einfache Deutung findet. Bemerkenswerterweise fand Bacon keinen Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit zwischen Uranylnitrat und -acetat. Sie erwies sich ferner als unabhängig von einer grösseren Anzahl einfacher Zusätze wie H_2SO_4, HCl, Essigsäure, $NaOH$, Ammonoxalat. Zu beachten ist allerdings, dass der grosse Teil derselben in nur untergeordneter Menge, molar verglichen, mit der Oxalsäure vorhanden war. Grössere Mengen $NaOH$ z. B., welche alkalische Reaktion ergaben, bewirkten ein Aufhören der Empfindlichkeit des Systems, als Folge der Ausfällung des Urans als Hydroxyd bzw. Uranat. Als beachtenswerte Eigenschaft der Photolyse fand Bacon einen Temperaturkoeffizienten praktisch gleich 1 zwischen 20—100° C. Der Betrag von Ameisensäure — und auch von Uranosalz im Anfangsstadium der Zersetzung — wurde als vernachlässigbar gefunden. Dieser Befund stützt sich lediglich auf einen Versuch mit Uranylsulfat und Oxalsäure, wobei mehrere Tage bis zur vollständigen Zersetzung belichtet und nachher die gebildete Ameisensäure durch Destillation nachzuweisen versucht wurde. Abgesehen davon, dass bei der verwendeten Konzentration der Oxalsäure verhältnismässig wenig Ameisensäure zu erwarten ist — wie im Folgenden gezeigt werden soll —, so setzt der vorgenommene Nachweis die Unempfindlichkeit der Ameisensäure gegen

[1]) Philippine Journ. of sc. **2**, 129 (1907); **5**, 281 (1910).

[2]) Seine Vermutung ist fälschlicherweise als Tatsache in die Literatur übergegangen. Vgl. Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1054.

Belichtung bei Gegenwart von Uransalzen voraus, was nicht zutrifft[1]).

Völlig andere Resultate hinsichtlich der Bildung von Ameisensäure erhielten L. Bruner und J. Kozak[2]). Diese exponierten Lösungen, welche Uranylnitrat neben Oxalsäure enthielten, dem Sonnenlicht und bestimmten die zersetzte Menge Oxalsäure durch Titration. Die Ameisensäure wurde mit Merkurichlorid durch Kalomelbildung bestimmt. Doch unterliegt der eingeschlagene Weg der Analyse mit Recht dem Einwurf[3]), dass dabei die gebildete Uranosalzmenge als Ameisensäure mitbestimmt wurde. Bruner und Kozak fanden verhältnismässig viel Ameisensäure, in einem mittleren Fall 26—29 % der zersetzten Oxalsäure. Doch scheint ihr Hinweis, dass bei grossem Überschuss von Oxalsäure die Ausbeute an Ameisensäure zurückgehe, bemerkenswert. Als weitere, wesentliche Resultate der Arbeit seien erwähnt: Die Reaktion verläuft zeitlich linear; weil zur Ausführung aber Sonnenlicht verwendet wurde und die Versuchsdauer 4 Stunden betrug, so bedarf diese Feststellung wohl noch der Verifikation. Analog zum Befund Bacons wurde die Unabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration innerhalb weiter Grenzen sowie von der Anwesenheit von freier Salzsäure und Salpetersäure konstatiert. Ebenso bestätigte der Versuch die Angabe Bacons in bezug auf den Einfluss des Uranylgehaltes bei konstanter Oxalsäuremenge und schliesslich fanden die Autoren ebenfalls einen Temperaturkoeffizienten gleich 1 zwischen 18 und 80° C.

Die von ihnen weiterhin behauptete Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Lichtstärke — im Sinne der Existenz eines Schwellenwertes („Polarisationsintensität") — ist zweifellos eine vorgetäuschte. Die mit Papierschirmen bewirkte Veränderung der „Lichtstärke" einer nichtmonochromatischen Strahlung besitzt nicht die von den Autoren angenommene einfache Form.

Während die bis jetzt aufgeführten Arbeiten sich auf die Wirkung des sichtbaren Lichtes bzw. des nächsten Ultravioletts beschränken, befasst sich M. Boll[4]) mit der Wirkung des Ultravioletten ($\lambda = 0{\cdot}25\,\mu$) auf eine Lösung von Uranylnitrat und Oxalsäure, beiderseits $^1/_{1000}$ mol. Dabei arbeitete Boll absichtlich unter Luftzutritt, um möglichst glatte

[1]) Über die Lichtempfindlichkeit von Uranylformiat vgl. H. Schiller Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 641 und E. C. Hatt, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 513 (1917).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 354 (1911).

[3]) E. Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 36 (1922).

[4]) Compt. rend. **156**, 1891 (1913).

Oxydation der Oxalsäure zu Kohlendioxyd zu erzwingen. Schon aus diesem Grunde dürften seine Resultate schwer eindeutig zu diskutieren sein[1]. Der Fortgang der Reaktion wurde mit Hilfe der Leitfähigkeitsabnahme bestimmt. Es zeigte sich vor allem eine sehr starke Abnahme der Geschwindigkeit mit der Zeit, d. h. mit der noch vorhandenen Oxalsäurekonzentration, ungefähr einer Reaktion erster Ordnung in bezug auf diese entsprechend. Ein Interesse bietet diese Arbeit durch ihre Angaben im Zusammenhang mit der Einsteinschen Äquivalenzbetrachtung. Boll findet im Widerspruch zu derselben eine Überempfindlichkeit der Reaktion, indem sich auf ein absorbiertes Lichtquantum **50** Mole Oxalsäure zersetzt fanden.

Wenig neues bieten die rohqualitativen Versuche von D. Berthelot und H. Gaudechon[2] als Spezialfall ihrer Untersuchung der Photolyse von zweibasischen Säuren unter Anwendung von Uransalzen als Katalysatoren. Sie fanden für Oxalsäure, im Gegensatze zu den Homologen, keine Kohlendioxydabspaltung zur einbasischen Säure, sondern Kohlenoxyd- und Kohlendioxydbildung, im Gegensatz zu der Zersetzung der Oxalsäure im Ultraviolett[3], wo sie die primäre Bildung von Ameisensäure nachgewiesen haben wollen und deren nachfolgende Zersetzung gemäss den beiden Reaktionen

$$HCOOH = H_2O + CO$$

und

$$HCOOH = H_2 + CO_2,$$

deren erste sie dem anfänglichen, deren zweite dem mittleren und extremen Ultraviolett zuordnen.

In seiner Mitteilung über die Photolyse des Uranyloxalats fasst E. Baur[4] die Frage nach der Bildung der Ameisensäure erneut auf, mit dem schon erwähnten Einwand gegenüber den Untersuchungen von Bruner und Kozak, dass letztere die Summe von Uranosalz + Ameisensäure bestimmt hätten. Durch Destillation des nach Entfernung des Urans erhaltenen Filtrates wurde versucht, die gebildete Ameisensäure zu bestimmen, mit dem Resultat, dass sich dieselbe nur spurenhaft nachweisen liess. Auf Grund dieses Ergebnisses und hauptsächlich auch nach den Erfahrungen der Photolyse des Uranylformiats war also der Schluss nahegelegt, dass der Überschuss von Kohlendioxyd

[1] Auf Unstimmigkeiten der Bollschen Angaben weist auch M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 329 (1913).

[2] Compt. rend. **157**, 333 (1913).

[3] Compt. rend. **158**, 1791 (1914).

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 36 (1922).

über Kohlenoxyd im aufgefangenen Gase, wie er in derselben Arbeit gefunden wurde, allgemein auf die Uranosalzbildung zurückzuführen sei, wobei allerdings mit der intermediär auftretenden Ameisensäurebildung gerechnet wurde.

Hatten die bisherigen Arbeiten von Fay einerseits und Bruner und Kozak andererseits eine ziemlich weitgehende Unabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von einfachen Zusätzen ergeben, so versuchten E. Baur und A. Rebmann[1]) die Beeinflussbarkeit derselben darzutun. Dies geschah namentlich an Hand der von E. Baur aufgeworfenen engeren Parallele zwischen Photolyse und Elektrolyse[2]). Ausgehend davon, dass die Photolyse zweifellos eine Reaktion ist, bei der Elektronen verlagert werden, Ladungs- und Entladungsprozesse sich vollziehen, also im weiten Sinne eine „Elektrolyse" ist, wurde von Baur versucht, allgemein den Photolysen mit Katalysatoren mit den Erfahrungen der gewöhnlichen Elektrolyse beizukommen. Von diesem Standpunkt aus waren die Ausdrücke „Molekularelektrolyse" mit den Hilfsbegriffen „Anode" und „Kathode" geschaffen worden. — Gemäss diesen Vorstellungen sollte die Photolyse der Oxalsäure mit Uransalzen so erfolgen, dass vorerst kathodisch Oxalsäure zu Glyoxalsäure reduziert wird, gemäss der Gleichung:

$$HOOC.COOH + 2H^{\cdot} - 2F = OCH.COOH + H_2O.$$

Von der Glyoxalsäure ist bekannt, dass sie sich anodisch leicht zu CO und CO_2 oxydieren lässt, nach der Gleichung:

$$OCH.COOH + 2F = CO + CO_2 + 2H^{\cdot}.$$

Die Zusammenfassung beider Teilreaktionen ergibt als Summe die bekannte Seekampsche Gleichung für die Photolyse (siehe S. 270).

Das Bestreben der Autoren ging dahin, durch geeignete Zusätze die gewöhnlich als „Depolarisatoren" auftretenden Stoffe, die Oxalsäure einerseits oder die Glyoxalsäure andererseits wegzudrängen, um den Gang der „Molekularelektrolyse" in andere Bahnen zu lenken, und um eventuell das Zwischenprodukt, die Glyoxalsäure, nachzuweisen. Der Nachweis der Glyoxalsäure gelang nicht, was auf eine äusserst grosse anodische Reaktionsgeschwindigkeit derselben geschoben wurde. Hingegen schien die Abtrennung der Oxalsäure von der Kathode zu gelingen, und zwar am prägnantesten durch Zusatz von Merkurichlorid. Wie aus den Gasanalysen hervorging, war das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ des

[1]) Helv. Chim. Acta 5, 221 (1922).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 25, 102 (1919).

nunmehr entwickelten Gases stark zugunsten von CO_2 verschoben, gegenüber dem aus einer sonst analogen Lösung ohne Zusatz. An Stelle des Kohlenoxyds trat dann eine entsprechende Menge Kalomel als Niederschlag in Erscheinung. Das von Baur gegebene Bild dieser Elektrolyse ist:

$$\text{Kathode:}\quad C_2O_4'' + 2F = 2CO_2$$

$$\text{Anode:}\quad 2HgCl_2 - 2F = Hg_2Cl_2 + 2Cl'.$$

Die erwähnten Versuche schienen also wenigstens eine Abtrennung vom gewöhnlichen Verlauf, von der „Seekampschen Photolyse", wahrscheinlich zu machen.

Zusammenfassend lässt sich aus dem Material, das bereits vorliegt, wohl sagen: Die Photolyse der Oxalsäure mit Uranylsalzen zeigt, sieht man zunächst von der Uneindeutigkeit des Reaktionsweges ab, sehr einfache Gesetzmässigkeiten, wie sie für typische Photoreaktionen auftreten:

1. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in weitem Masse unabhängig von der Oxalsäurekonzentration und unabhängig von einer Reihe von einfachen Zusätzen.

2. Der Temperaturkoeffizient ist praktisch gleich 1.

Was die Frage der Ameisensäurebildung anbetrifft, die von Seekamp, Fay und Bruner und Kozak als nicht vernachlässigbar angegeben wird, im Gegensatz zu den Feststellungen von Bacon und Baur, so schien der Hinweis von Bruner und Kozak wegleitend, dass die Bildung von Ameisensäure mit zunehmender Oxalsäurekonzentration abnehme. In der Tat konnte im folgenden nachgewiesen werden, dass dies der Fall ist und dass dies Zurücktreten ebenso geschieht bei Vergrösserung der Azidität. Damit wird der Befund Baurs sowie derjenige von Bacon verständlich, da in der ersteren Arbeit eine verhältnismässig hohe Azidität ($^1/_2$ mol. H_2SO_4) vorhanden war und in der letzteren die Konzentration der Oxalsäure (5%) eine ungewöhnlich hohe war. Neben dieser Frage sollte im folgenden nochmals die von Bruner und Kozak behauptete Linearität — an und für sich keine notwendige Folge der Unabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Oxalsäurekonzentration — verifiziert werden. Im weiteren wurde versucht, die Quantenempfindlichkeit der Reaktion im Sinne des Einsteinschen Äquivalenzgesetzes zu bestimmen.

II. Das System Uransalze und Oxalsäure im Wasser.

Es wird die Frage aufgeworfen: Welches ist der lichtempfindliche Bestandteil der Lösung? Mit der Beantwortung dieser Frage folgt das

Schema der Photosensibilierung. Für dieses liegen grundsätzlich unter Annahme der Vorstellung der Lichtquanten, wie sie durch Einstein in die Probleme der Photechemie eingeführt worden sind, zwei Möglichkeiten vor:

1. Um zum photochemischen Erfolg zu führen, muss der lichtabsorbierende Bestandteil mit dem getrennt von diesem existierenden, umzusetzenden Bestandteil — dem Akzeptor in der Nernstschen Ausdrucksweise — „günstig" zusammentreffen. Oder aber

2. der umzusetzende Bestandteil ist identisch mit dem lichtabsorbierenden bzw. ist mit demselben starr verbunden (Komplex).

Was unter dem „günstigen" Zusammentreffen verstanden sein soll, hängt ab von dem genaueren Bild, das man sich vor der Sensibilierung macht. Im Sinne der Anschauungen, welche von O. Stern und M. Volmer[1]) entwickelt und von der Nernstschen Schule auch für Lösungen übernommen wurden[2]), ist darunter das Zusammentreffen eines noch „angeregten" Bestandteils mit dem Akzeptor, in unserem speziellen Falle Oxalsäure, zu verstehen. Für „angeregt" gelten die gleichbedeutenden Ausdrücke „im Bohrschen Zustande befindlich" oder substantieller das „Phototrope". Auf die Folgerungen aus den beiden Alternativen in bezug auf die Lichtempfindlichkeit als Funktion der Oxalsäurekonzentration soll später eingegangen werden. Sicher steht nur, dass die erste Alternative durch die in der Einleitung erwähnten Tatsachen wenig wahrscheinlich ist; man denke an die fast einzig dastehende Unbeeinflussbarkeit der Photolyse gegenüber einfachen Zusätzen, vor allem auch an die Gleichheit des Effektes bei Benutzung von Uranylnitrat oder Uranylacetat (Bacon) und vergleiche damit die Beeinflussbarkeit durch geringste Spuren eines offenkundigen Systems von Lichtempfänger und Akzeptor, die Lichtreaktion von Chlor auf Trichlorbrommethan (Noddak, Grüss) und ebenso diejenige der Photolyse des Uranylformiats. — Im Hinblick darauf soll zunächst durch die bekannten physikalischen Daten der Nachweis der Existenz der Uranyloxalatkomplexe, auch in der Mischung von Uranylsulfat oder -nitrat mit Oxalsäure, erbracht werden.

Dass die Uransalze grosse Neigung zu Komplexen zeigen, geht schon aus dem Verhalten der einfachsten Salze zur Genüge hervor. Nach den Messungen von C. Dittrich[3]) nach kryoskopischen Bestim-

---

1) Physik. Zeitschr. **20**, 183 (1919); Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 275 (1920).

2) Vgl. W. Noddak, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 359 (1921); H. Grüss, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 144 (1923); J. Eggert, Physik. Zeitschr. **25**, 19 (1924).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 449 (1899).

mungen und Leitfähigkeitsmessungen folgen für Nitrat und Chlorid gegenüber dem Sulfat des Uranyls ganz beträchtliche Unterschiede ihrer Dissoziationsverhältnisse. Von allen bekannten Salzen zeichnet sich aber das Oxalat $UO_2C_2O_4 . 3H_2O$ durch äusserst geringen Komplexzerfall aus, indem es selbst gegenüber dem Sulfat eine abnorm kleine elektrische Leitfähigkeit zeigt. Hieraus folgert man: Auch in einem Gemisch von Uranylsulfat und Oxalsäure geht das Uranyl weitgehend den Komplex mit dem Oxalat ein. Diese Behauptung wird gestützt durch die Messungen von V. Henri und M. Landau[1]). Diese Autoren massen im Ultravioletten die Molekularextinktionen von verschiedenen Uransalzen und der Mischung derselben mit Oxalsäure und fanden eine sehr starke „Exaltation“ für die Gemische gegenüber der errechneten Summe der Extensionen von Uranylsalz und Oxalsäure. Sie ersahen darin eine Parallele dieser Exaltation mit der „chemischen Labilität“ dieser Systeme — gemeint ist wahrscheinlich „chemische Extinktion“ —, zogen aber eigentümlicherweise den vorerst einfachsten Schluss, Bildung einer neuen Verbindung, nicht heran. Die Resultate der Autoren seien hier auszugsweise in anderer Anordnung zusammengestellt:

Tabelle 1.

Wellenlänge in Å	3186	3076	3001	2895	2724
Oxalsäure	—	—	2.2	5	21.2
Uranylsulfat	54	81	108	200	375
Uranylnitrat	65	108	125	160	295
Uranylchlorid	—	—	170	275	320
Uranyloxalat	165	290	435	580	1230
Uranylsulfat und Oxalsäure	190	280	410	640	1440
Uranylnitrat „ „	300	440	540	780	1390
Uranylchlorid „ „	180	260	370	585	1010

Zieht man die Genauigkeit der Messungen in Betracht, so konstatiert man: Roh genommen zeigen die Gemische des Sulfats, Nitrats und Chlorids mit Oxalsäure dieselbe Auslöschung; diese ist weit grösser als die der Salze ohne Zusatz und stimmt im Mittel überein mit der Auslöschung des Uranyloxalats. Hieraus geht die Existenz von Komplexen $UO_2C_2O_4$ zweifellos hervor, nur ist diejenige von Komplexen, welche nicht nur Oxalat, sondern auch den anderen Säurerest ent-

[1]) Compt. rend. **158**, 181 (1913).

halten, nicht ausgeschlossen. Uranyloxalat löst sich stärker in Oxalsäurelösung als in reinem Wasser. Man hat also in Lösungen von Uranylsulfat mit Oxalsäure im Überschuss auch Komplexe mit mehr Oxalatresten, z. B. $[UO_2(C_2O_4)_2]''$ neben dem einfachen nicht dissoziierten $(UO_2C_2O_4)$.

Zusammenfassend folgt: Der lichtabsorbierende Bestandteil ist identisch mit dem zu zersetzenden Bestandteil bzw. ist komplex mit demselben verbunden.

III. Methodik der Analyse.

Aus dem in der geschichtlichen Einleitung erwähnten Material geht hervor, dass sich allgemein das Bruttoergebnis der Photolyse dahin fassen lässt: An Stelle von Oxalsäure und Uranylsalz sind entstanden:

Ameisensäure
Uranosalz
Kohlenoxyd
Kohlendioxyd.

Sieht man von dem als „störender" Bestandteil auftretenden Kohlenoxyd in der flüssigen Phase ab, so besteht die Aufgabe vor allem in der Bestimmung der Oxalsäure, der Ameisensäure und des Uranosalzes bei Gegenwart von Uranylsalz. Versuche, die Reaktion durch Analyse der Gasphase zu verfolgen, scheiterten, und zwar infolge der stets vorhandenen Übersättigung an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, die weder auf einfache Art vermieden, noch konstant (z. B. durch Regulierung der Temperatur) erhalten werden konnte. Vielmehr zeigte sich dieselbe von geringfügigen Umständen in starkem Masse abhängig, wie Luftgehalt der Lösung und dergleichen.

1. Bestimmung von Oxalsäure neben Ameisensäure.

Besonderes Gewicht musste gelegt werden auf eine exakte Bestimmung der Oxalsäure, da es sich bei einer Reihe von Versuchen um sehr kleine Titerabnahmen handelte.

Es ist bekannt, dass verdünnte, saure Lösungen von Ameisensäure gegen Permanganat von auffallender Beständigkeit sind. Es lag also nahe, zu versuchen, ein Gemisch von Oxalsäure und Ameisensäure direkt zu titrieren. Dabei ergab sich nun vorerst folgendes Bild: Auch die Titration in der Wärme, wie sie bei Oxalsäure gewöhnlich ausgeführt wird, zeigt bei einem Gemisch von Oxalsäure und Ameisensäure einen scharfen Endpunkt; dieser ist aber ein anderer als der mit Oxalsäure allein. Die Ameisensäure wird also bei der in der

Wärme rasch verlaufenden Titration der Oxalsäure teilweise mittitriert. Nachdem jedoch die Oxalsäure oxydiert ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ameisensäure auf eine für Titrierzwecke praktisch vernachlässigbare Grösse gesunken. Man muss daher die Titrationen von Bacon und Bruner und Kozak als ungenaue betrachten.

Es zeigte sich nun, dass der Anteil der mitoxydierten Ameisensäure eine Funktion der Temperatur der Titrierflüssigkeit ist, mit dem merkwürdigen Ergebnis: Je höher die Temperatur (bis gegen 100°), um so weniger wird Ameisensäure mittitriert. Als Beleg seien folgende Ergebnisse angeführt:

Oxalsäure $^1/_5$ mol.
Ameisensäure $^1/_5$ mol.
Titrationsendpunkt: Die Rötung durch einen Tropfen $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ bleibt 40 Sekunden.

Tabelle 2.

10 ccm Oxalsäure + $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$	bei 60°	38·30 ccm	
	„ 80°	38·32 „	
	„ 90°	38·31 „	
	„ 95°	38·32 „	
		Mittel 38·31 ccm	
10 ccm Oxalsäure + 2 ccm Ameisensäure	bei 40°	40·08 ccm	mehr + 1·77
	„ 60°	38·62 „	„ + 0·31
	„ 75°	38·50 „	„ + 0·19
	„ 90°	38·41 „	„ + 0·10
	„ 95°	38·30 „	„ − 0·01
	„ 95°	38·33 „	„ + 0·02

Es folgt: Die Abnahme der mittitrierten Ameisensäuremenge ist nicht durch eine Veränderung des Oxalsäuretiters zu erklären; eine Hitzezersetzung der Oxalsäure war auch gar nicht zu erwarten, da die Lösungen nicht über der Flamme erhitzt, sondern durch Zugiessen einer grossen Wassermenge auf die angegebene Temperatur gebracht wurden. — Nun zeigte sich ausserdem, dass bei Zusatz von Mangansulfat (Mangansulfatlösung: 100 g $MnSO_4$ + 100 ccm H_2SO_4 konzentriert in 1000 ccm gelöst) die Mitoxydation der Ameisensäure in der Wärme noch sicherer vermieden werden konnte (Tabelle 3).

Daraus geht hervor: Die Oxalsäure ist mit $KMnO_4$ praktisch völlig exakt neben Ameisensäure bestimmbar, selbst wenn letztere molar in doppelter Menge vorhanden ist, wenn die Temperatur der zu titrierenden Flüssigkeit genügend hoch (85—95° C.) und wenn Mangansalz (5—10 ccm 10%iges $MnSO_4$ auf 300 ccm Flüssigkeit) zugesetzt wird.

Tabelle 3.

Oxalsäure ccm	Ameisensäure ccm	$MnSO_4$ ccm	$^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ ccm	Temperatur ° C.
10	—	—	38·25	—
10	2	5	38·26	85
10	2	—	38·42	85
10	2	5	38·24	90
10	2	5	38·26	95
10	10	10	38·25	95
10	20	10	38·27	90

Speziell zeigte sich auch der ganze Befund unabhängig von der Anwesenheit von Uranylsalz.

Es sei betont, dass diese Angaben keineswegs so aufgefasst werden sollen, als ob die Ameisensäure sich mit Permanganat in der Hitze weniger rasch oxydieren lasse, als in der Kälte, und ebensowenig soll dem Manganosalz eine Beschleunigung der Oxydation der Ameisensäure abgesprochen werden. Es soll nur gesagt werden, dass die Geschwindigkeit der Oxydation der Oxalsäure relativ zur Ameisensäure mit wachsender Temperatur und steigender Manganomenge zunimmt. — Der vorerst paradox erscheinende Einfluss des Manganosalzes steht übrigens keineswegs vereinzelt da; es sei nur an den bekannten Fall der Titration von Ferrosalz bei Anwesenheit von Chloriden erinnert, wo die Titration ohne Manganozusatz zu einem Mehrverbrauch von Permanganat führt, herrührend von einer Freisetzung von Chlor, welche beim Zusatz von Mn^{II}-Salz verschwindet[1]).

Ebenso lässt sich die Oxalsäure heiss und mit Manganozusatz scharf bei Anwesenheit von Salzsäure titrieren; ohne Mangansulfat tritt sofort der deutliche Chlorgeruch auf. — Dieselbe Abhängigkeit von Temperatur und Manganosalz wurde auch bei dem im folgenden behandelten Fall, Uranosalz neben Ameisensäure, beobachtet — offenbar hängen diese Erscheinungen mit induzierter Reaktion zusammen[2]).

2. Uranosalze neben Oxalsäure.

Diese Versuche hatten den Zweck, eine wenigstens annähernd genaue Bestimmung des gebildeten Uranosalzes neben der im Überschuss vorhandenen Oxalsäure zu gestatten.

---

1) Vgl. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie II, 521, 8. Aufl. (1919).

2) Vgl. dazu: N. Schilow, Berl. Ber. **39**, 2455 (1916); A. Skrabal und J. Preiss, Wien. Monatsh. **27**, 503 (1906); W. Manchot, Lieb. Ann. **325**, 105 (1902).

Da sich in der Kälte das Uranosalz rasch, die Oxalsäure bei Abwesenheit von Mangansalz relativ langsam mit Permanganat umsetzt, wurde versucht, durch Titration in der Kälte den Anteil an Uranosalz zu bestimmen. Zwar ist der Titrationsendpunkt kein scharfer (wegen der Beschleunigung durch das auftretende Mn^{II}), aber immerhin ist er für den vorliegenden Zweck — kleine Mengen von U^{IV} — genügend.

Die Grösse der Mitoxydation der Oxalsäure hängt ab

1. vom Verhältnis der Oxalsäure zur Uranosalzmenge, und
2. von der Azidität der Lösung.

Hierüber gibt Tabelle 4 Auskunft.

Die Unschärfe des Endpunktes macht eine genauere Feststellung desselben nötig: Als Endpunkt gilt der Punkt, bei welchem die von einem Tropfen $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ bewirkte Rotfärbung 20 Sekunden bestehen bleibt. — Eine Ausscheidung von Uranooxalat erfolgte unter den angewendeten Konzentrationen nicht. In der Tabelle sind aufgeführt unter:

Uranosalz: ccm Uranosulfatlösung (etwa $^1/_{20}$ mol.),
Oxalsäure: „ Oxalsäure $^1/_5$ mol.,
H_2SO_4: „ $^1/_1$ mol. H_2SO_4,
$KMnO_4$: verbrauchte ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$,
x: das Verhältnis der Mole Oxalsäure zu Uranosulfat,
y: das Verhältnis von verbrauchter $KMnO_4$-Menge zu derjenigen für das Uranosalz allein.

Alle Angaben beziehen sich auf dasselbe Titrationsvolumen von 300 ccm. Die Titrationszahlen sind Mittelwerte.

Tabelle 4.

Uranosalz	Oxalsäure	H_2SO_4	$KMnO_4$	x	y	Zusätze
2	—	20	1·66	—	(1·00)	
2	1	20	2·49	2·4	1·50	
2	2	20	2·73	4·9	1·65	
2	5	20	3·10	12	1·87	
2	10	20	3·70	24	2·24	
2	20	20	3·81	49	2·29	
2	40	20	3·86	98	2·33	
2	80	20	3·88	195	2·34	
4	20	20	7·50	24	2·26	
4	80	20	7·65	98	2·30	
2	—	50	1·62	—	(1·00)	
2	10	50	3·03	25	1·82	
2	20	50	3·45	49	2·13	
2	40	50	3·69	99	2·28	
2	80	50	3·80	198	2·35	
2	20	50	3·39	49	2·09	20 ccm Uranylsulfat $^1/_{10}$ mol.

Die Tabelle 4 zeigt: Der Anteil der mitoxydierten Oxalsäure, bezogen auf Uranosalz, steigt mit wachsendem Verhältnis von Oxalsäure zu Uranosalz, um sich einer Grenze zu nähern.

Die Erscheinung ist innerhalb der Fehlergrenze (3—5%) unabhängig von der Anwesenheit von Uranylsalz.

Der Grenzwert y wurde benutzt zur Bestimmung des Uranosalzes neben Oxalsäure im Überschuss, bei einer Azidität, dem Zusatz von 50 ccm $^1/_1$ mol. H_2SO_4 auf 300 ccm Lösung entsprechend. Mit $y = 2{\cdot}35$ ergibt sich: Die Uranosalzmenge (in ccm Permanganat ausgedrückt) folgt aus dem beobachteten Verbrauch durch Multiplikation mit dem Faktor 0·42.

3. Uranosalze neben Ameisensäure.

Ganz analog wie bei der Kombination Oxalsäure—Uranosalze tritt hier das Bild der induzierten Mitoxydation der Ameisensäure bei der Titration mit Permanganat in Erscheinung, mit dem experimentell wesentlichen Unterschied, dass sich hier ein scharfer Endpunkt einstellt, entsprechend dem früher erwähnten Verhalten der Ameisensäure.

Auch hier sind die wesentlichen Faktoren für die Grösse der Mitoxydation der Ameisensäure 1. das Konzentrationsverhältnis Ameisensäure zu Uranosalz und 2. die Azidität, wie Tabelle 5 zeigt.

Die Bezeichnungsweise ist analog der des vorigen Absatzes.
Ameisensäure $^1/_1$ mol. ($F = 0{\cdot}967$).
Lösungsvolumen 300 ccm.

Tabelle 5.

Uranosalz	Oxalsäure	H_2SO_4	$KMnO_4$	x	y	Zusätze
10	—	10	7·65	—	(1·00)	
10	0·5	10	9·63	1·3	1·26	
10	2	10	10·16	5·1	1·33	
10	10	10	10·56	25	1·38	
10	50	10	10·64	126	1·39	
10	—	50	7·65	—	(1·00)	
10	0·5	50	9·91	1·3	1·29	
10	2	50	10·68	5·1	1·40	
10	10	50	11·04	25	1·44	
10	50	50	11·21	126	1·47	
10	50	50	11·23	126	1·47	30 ccm Uranylsulfat $^1/_{10}$ mol.
10	—	50	7·87	—	(1·00)	
10	10	50	11·40	25	1·45	
20	20	50	11·42	25	1·45	
10	10	50	10·24	25	1·30	10 ccm Mangansulfat (10 %)

Man entnimmt der Tabelle 5: Mit steigendem Verhältnis von Ameisensäure zu Uranosalz wächst der Anteil an mitoxydierter Ameisensäure, um sich bei grossem Überschuss einer Grenze zu nähern.

Verglichen mit Oxalsäure wird Ameisensäure etwa dreimal weniger stark mitoxydiert. Die Anwesenheit von Uranylsalz ist ohne Einfluss. — Manganosulfat bewirkt ein Zurücktreten der Mitoxydation; orientierende Versuche ergaben ein analoges Verhalten mit der Temperatur der zu titrierenden Lösung. Das Verhalten ist also ein analoges, wie das früher für Oxalsäure neben Ameisensäure (S. 278) gefunden wurde.

Vom Ergebnis wird Gebrauch gemacht bei der Bestimmung des Uranosalzes bei Versuchen der Photolyse des Uranylformiats. Für grossen Überschuss an Ameisensäure folgt nämlich für eine Azidität, entsprechend 50 ccm $^1/_1$ mol. H_2SO_4 auf 300 ccm Lösung, als Grenzwert $y = 1{\cdot}47$. D. h.: Vom Gesamtverbrauch an Permanganat entspricht der Bruchteil 0·681 dem vorhandenen Uranosalz. Die Titrationen sind reproduzierbar innerhalb 1%.

4. Gang der Analyse.

Die zu analysierende Lösung bestand bis auf wenige Ausnahmen aus Uranylsalz neben Oxalsäure, einer verglichen damit geringen Menge Ameisensäure und einer noch weit kleineren Uranosalzmenge.

Der sich schliesslich ergebende Gang war wie folgt: Vor dem Belichten wird die Oxalsäure bestimmt durch Titration mit Permanganat.

Nach dem Belichten ergibt die Titration mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur vorerst die Uranosalzmenge (siehe Abschnitt III, 2). Nunmehr wird die Oxalsäure bestimmt. Es trat vorerst als störend bei kleinen Umsetzungen und entsprechend kleinen Titerabnahmen der Kohlenoxydgehalt der Lösung hervor, eine zu geringe Zersetzung vortäuschend. Orientierende Versuche mit gesättigt-wässeriger Kohlenoxydlösung zeigten, dass die Umsatzgeschwindigkeit mit Permanganat in der Kälte ungefähr gleich derjenigen der Oxalsäure ist; in der Wärme wird, auch bei Manganosalzzusatz gelöstes Kohlenoxyd mittitriert. Zur Entfernung des Kohlenoxyds ist Hineinstellen der Lösung in etwa 70° warmes Wasser während 10—15 Minuten hinreichend, wenn während dieser Zeit mehrere Male umgeschwenkt wird („Ausschütteln" mit Luft). — Vor oder während dieser Zeit wird 10 ccm Mangansulfat (10%ig) zugegeben. Durch Zufügen von etwa 95° heissen Wassers wird die Lösung auf 300 ccm gebracht und mit Permanganat titriert.

Darauf wird die Ameisensäure bestimmt nach der Methode von H. C. Jones[1] (Oxydation mit Permanganat im Überschuss in karbonat-alkalischer Lösung und Rücktitration mit Oxalsäure in saurer Lösung). Die bereits auf Oxalsäure titrierte Lösung wird mit Sodalösung versetzt bis zur bleibenden Ausfällung des Mangankarbonats. Nach einigen Stunden ist dieses roh abfiltrierbar. Seine Abtrennung empfiehlt sich deshalb,

[1] Amer. Chem. Journ. **17**, 539 (1895). Vgl. z. B. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chemie 2, 8. Aufl., S. 535.

weil es viel Permanganat zur MnO_2-Bildung verbrauchen würde, ehe dieses auf Formiat wirken kann. Der Mehrverbrauch an Permanganat gegenüber dem Verbrauch für die Zurücktitration nach Jones zugesetzte Oxalsäure, ergibt den Formiattiter[1]).

Als Beispiel sei die Analyse von Versuch Nr. 21a angeführt:

$KMnO_4$ $^1/_{10}$ norm.

Vor der Belichtung:

50 ccm Lösung . . . . 33·29 ccm $KMnO_4$

Nach der Belichtung: 50 ccm Lösung

1. in der Kälte . . . . 0·13 „ „

Daraus folgt:

Uranosalz . . . . 0·055 „ „

Oxalsäure . . . . 0·075 „ „

2. in der Wärme . . . 21·29 „ „

Der Gesamtoxalsäuretiter folgt also zu 21·29 + 0·08 = 21·37 ccm. Die Abnahme daher: 33·29 — 21·37 = 11·92 ccm.

3. Ameisensäurebestimmung

für 100 ccm Lösung ein Permanganatverbrauch von 9·36 ccm $KMnO_4$ (für 50 ccm 4·68 ccm).

Daraus folgt in Prozent der zersetzten Oxalsäuremenge (in Molen)

Uranosalz . . . . . . 0·46 %

Ameisensäure . . . . 39·2 %.

5. Lösungen und Präparate.

Die Vorratslösung von Oxalsäure $^1/_5$ mol. wurde mit kristallisierter reiner Oxalsäure (25·21 g/Liter) hergestellt; diejenige von Uranylsulfat $^1/_{10}$ mol. mit Kahlbaumschen Präparat unter Zugrundelegung des Molgewichts von 420·3 für $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$.

Ausserdem wurde letztere nach der von W. D. Treadwell[2]) durch Anwendung von elektrolytisch hergestelltem Cadmium modifizierten Reduktionsmethode von C. Jones[3]) mit Permanganat titriert und ergab für:

20 ccm . . . . $KMnO_4$ $^1/_{10}$ norm. 39·84 ccm (Mittel)

einem Reingehalt der Lösung von 99·60 % entsprechend. Ebenso wurde eine Lösung von Uranylnitrat $^1/_{10}$ norm. hergestellt (50·23 g in einem Liter).

Uranyloxalat, $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$ wurde hergestellt durch Zusammenfügen von etwa 70° warmer Auflösung von Uranylsulfat (60 g auf 200 ccm Wasser) mit demselben Volum von bei Zimmertemperatur gesättigter Oxalsäurelösung und Erkaltenlassen unter Umrühren. Das sich feinkörnig ausscheidende Oxalat wurde abgenutscht und solange mit warmem Wasser ausgewaschen bis die saure Reaktion verschwunden war. Das an der Luft getrocknete Oxalat erwies sich bereits als genügend rein und wurde lichtverschlossen aufbewahrt. — Die Titration auf Oxalat ergab:

0·8141 g . . . . 39·30 ccm $KMnO_4$ $^1/_{10}$ norm.

0·8236 g . . . . 39·80 „ „ „ „

woraus mit dem Molgewicht von 412·2 ein Reinheitsgrad von 99·30 bzw. 99·37 % folgt.

[1]) Nach Abzug eines jeweils vorher bestimmten „Nullverbrauchs" — etwa 0·5 ccm — durch oxydierbare Substanzen, namentlich der Sodalösung.

[2]) Helv. Chim. Acta 4, 565 (1921).

[3]) Journ. anal. chemistry 3, 123 (1889).

IV. Analytische Untersuchung der Photolyse.

1. Versuchsanordnung.

Vorgängig den Versuchen für die Messung der Quantenempfindlichkeit, bei welchen Farbfilter in den Strahlengang eingesetzt wurden, sollten Belichtungen ohne Filter durchgeführt werden, um die in den eingangs erwähnten Arbeiten noch vorhandenen Unstimmigkeiten aufzuklären.

Als Lichtquelle wurde verwendet eine Halbwattlampe zu 1500 Watt, welche, mit einem Vorschaltwiderstand mit Amperemeter als Kontrollinstrument regulierbar, an die 200-Volt-Wechselstromleitung angeschlossen war. Die Lampe war in einem Dunkelzimmer aufgestellt, abgeschlossen durch ein Holzkartongehäuse, welches auf zwei gegenüberliegenden Seiten Blenden freiliess, hinter welchen die Belichtungströge aufgestellt waren. — Die Anwendung künstlichen Lichts bringt mit dem Vorteil der Konstanz die Unannehmlichkeit des kleinen Effektes gegenüber direkter Sonnenbestrahlung. Die, wie sich zeigte, notwendige Beschränkung auf die Analyse der flüssigen Phase begrenzte die Wahl von Konzentration und Volum der Lösung.

Als Belichtungsgefässe wurden verwendet zwei möglichst planparallele Medizinalflaschen, durchgängig für alle Versuche mit einem Inhalt von 251 bzw. 248 ccm bei etwa 2·7 cm Tiefe. — Die Konzentration des Uranylsalzes war in der Regel $^1/_{60}$ mol., diejenige der Oxalsäure bewegte sich zwischen $^1/_{240}$ bis $^2/_{15}$ mol., mit dem hauptsächlich verwendeten Wert $^1/_{30}$ mol. — Die Lösungen waren während der Belichtung durch eine Kapillare mit einer Gasauffangbürette verbunden. Je zwei parallel durchgeführte Versuche wurden mit derselben Lösung angesetzt und gleichlang belichtet. Die Titerangaben im ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ der im folgenden aufgeführten Tabellen beziehen sich durchwegs auf 50 ccm Flüssigkeitsprobe. Sie sind in der Regel Mittelwerte von 4 (für Oxalsäure) bzw. 2 (für Ameisensäure) Titrationen.

2. Die Oxalsäurezersetzung.

a) Lösungen aus Uranylsulfat und Oxalsäure.

In der folgenden Tabelle 6 sind die Ergebnisse einer grösseren Anzahl von Versuchen zusammengestellt mit einer Ausgangslösung derselben Konzentration: Uranylsulfat $^1/_{60}$ mol., Oxalsäure $^1/_{30}$ mol.; Konzentrationsverhältnis Oxalsäure zu Uranylsalz = 2. Diese Kombination diente zugleich als Lampenkontrolle. In ihrer Anordnung nach der Belichtungsdauer zeigen die Versuche den zeitlichen Gang der Photolyse.

Die Tabelle 6 enthält:

1. Die chronologe Versuchsnummer.
2. u. 3. Den gemeinschaftlichen Oxalsäureanfangstiter und die Versuchsdauer.

Durch a und b sind die beiden Parallelversuche unterschieden. Jede Unterspalte a und b enthält:

1. Die Titerabnahme in ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$.
2. Die prozentuale Abnahme desselben bezogen auf den Ausgangstiter.
3. Die Titerabnahme pro Stunde.

Tabelle 6.

Vers.-Nr.	Anfangs-titer	Dauer	a			b		
			Titer-abnahme	in %	pro Stunde	Titerab-nahme	in %	pro Stunde
20	32·53	24·0	1·92	5·9	0·0800	1·46	4·5	0·0608
47	33·68	46·5	3·72	11·0	0·0800	2·79	8·3	0·0600
34	33·91	48·0	4·00	11·8	0·0833	3·05	9·0	0·0636
24*	33·63	71·0	5·75	17·1	0·0810	4·41	13·1	0·0621
35	33·09	72·0	5·99	18·1	0·0833	4·48	13·5	0·0623
36	33·14	73·0	6·05	18·3	0·0828	4·60	13·9	0·0630
39	33·41	73·0	5·84	17·5	0·0801	4·39	13·1	0·0602
23	33·05	74·0	5·97	18·1	0·0807	4·56	13·8	0·0616
29	33·39	84·0	6·85	20·5	0·0816	5·16	15·5	0·0613
41	33·80	88·0	7·16	21·2	0·0813	5·47	16·2	0·0622
22	33·46	96·0	8·01	23·9	0·0833	6·05	18·1	0·0631
19*	33·96	98·0	8·18	24·1	0·0836	5·25	18·4	0·0638
44	33·37	119·0	9·54	28·6	0·0802	7·36	22·1	0·0618
21	33·29	144·0	11·92	35·8	0·0826	9·13	27·5	0·0635
				Mittelwert:	0·082			0·062

Das Ergebnis der Tabelle 6 ist:

Die Zersetzung der Oxalsäure ist bis zum Umsatz von 35% der anfänglichen Menge vollkommen zeitlich linear, mit einem Mittelwert der Zersetzungsgeschwindigkeit von 0·082 bezw. 0·062 in ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ pro Stunde. — Der Befund von Bruner und Kozak für Uranylnitrat und Oxalsäure findet sich also bestätigt.

Die markierten Versuche (Nr. 19 und 24) sind mit durch Auskochen luftleer gemachten Lösungen ausgeführt. Sie zeigen, dass der Sauerstoffgehalt der Lösung weder eine behindernde, z. B. im Sinne der früher von M. Bodenstein[1]) aufgestellten Theorie der Sauerstoffhemmung, noch eine beschleunigende Wirkung ausübt, etwa wie dies in deutlichem Masse aus den Angaben von M. Boll und V. Henri[2]) für Uranylnitrat und Oxalsäure bei ultravioletter Bestrahlung der Fall ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 329 (1913).

[2]) Compt. rend. **158**, 32 (1914).

Wenn die Gesamtkonzentrationen verdoppelt werden, so zeigen sich die Umsätze pro Stunde um 15% erhöht:

Versuch Nr. 48. Anfangstiter für 25 ccm: 33·76 ccm $KMnO_4$. Dauer 45 Stunden. Titerabnahme a 2·12 und b 1·60 ccm. Für 50 ccm und pro Stunde folgt also die Zersetzungsgeschwindigkeit zu a 0·0944 und b 0·0710 ccm. Der Vergleich mit dem Mittelwert der Tabelle 6 ergibt eine Mehrzersetzung von 15·1 bzw. 14·5%.

Daraus schliesst man: Die Absorption der in Betracht kommenden Strahlung ist durch eine Lösung mit $^1/_{60}$ mol. Uranylsulfat und $^1/_{30}$ mol. Oxalsäure eine weitgehende.

So verschieden nun auch die Absorptionen der einzelnen Uranylsalze sein mögen[1]), so zeigen sie doch alle neben ihren verschiedenen Banden im blauen Gebiet eine gegen das Violette und Ultraviolette hin einsetzende tiefe Absorption. Hatte nun der Versuch ergeben, dass einer Veränderung des spezifischen Absorptionskoeffizienten von 1:2 (Verdoppelung der Konzentration) nur ein Zuwachs der Absorption der Strahlung von 15% zukommt, so schliesst man daraus, dass Lösungen derselben Konzentration ($^1/_{60}$ mol.) von Uranylsulfat, -nitrat, -chlorid oder -oxalat mit Oxalsäure alle nahezu dieselbe Lichtmenge absorbieren. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Kombinationen sind also ohne weiteres miteinander vergleichbar, selbst wenn sich auch die spezifischen Absorptionskoeffizienten von Fall zu Fall etwas unterscheiden.

In der nun folgenden Versuchsreihe wird die Variation des Oxalsäuregehaltes vorgenommen bis zu der oberen Grenze von $^2/_{15}$ mol. Höhere Konzentrationen lassen sich bei mässig langer Versuchsdauer nicht mehr genau titrieren.

Die Bezeichnungsweise der folgenden Tabelle 7 ist gleich der früheren. Unter x sind aufgenommen: die anfänglichen Konzentrationsverhältnisse von Oxalsäure zu Uranylsulfat. Der Mittelwert der Versuche von Tabelle 6 ist entsprechend unter $x = 2$ angeführt.

Tabelle 7.

Vers.-Nr.	x	Anfangs-titer	Dauer	b			b		
				Titer-abnahme	in %	pro Stunde	Titerab-nahme	in %	pro Stunde
38	8	131·00	331	28·50	21·7	0·0862	21·75	16·6	0·0657
—	2	33·3	—	—	—	0·082	—	—	0·062
33	1·5	22·54	46	3·71	14·5	0·0807	2·73	10·7	0·0593
30	1·0	16·58	88	5·90	35·6	0·0671	4·53	27·3	0·0516
31	0·5	8·31	69	2·69	32·4	0·0390	2·04	24·6	0·0296
32	0·25	4·125	46·5	1·005	24·4	0·0216	0·760	18·4	0·0164
37	0·25	4·055	45	0·985	24·3	0·0219	0·750	18·5	0·0167

[1]) Vgl. dazu Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, S. 90.

Die Zusammenstellung ergibt:

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist stark abhängig von der relativen Konzentration von Oxalsäure zu Uranylsalz. Dies Ergebnis scheint vorerst in Widerspruch mit den Resultaten von Bacon sowohl, als auch von Bruner und Kozak zu sein. Die Autoren, welche weitgehende Unabhängigkeit von der Oxalsäurekonzentration fanden, haben aber die Oxalsäure nicht in äquimolarer oder gar wie hier in unterschüssiger Menge angewendet.

Berücksichtigt man, dass infolge der Zersetzung das anfängliche Verhältnis x sich geändert hat und rechnet man für die Zersetzung mit einem mittleren $\bar{x}$ und vergleicht man schliesslich durch Quotientenbildung die diesem $\bar{x}$ entsprechenden Lichtempfindlichkeiten mit der Empfindlichkeit, die sich für $x = 2$ als Mittelwert ergeben hatte, so erhält man, unter gleichzeitiger Zusammenfassung des Versuchspaares zu einem Wert, folgende Zusammenstellung:

$\bar{x}$:	7·2	2·0	1·43	0·84	0·43	0·22
η :	1·05	(1·00)	0·97	0·83	0·48	0·27

Die Zahlenfolge ergibt: Die relative Lichtempfindlichkeit η besitzt in der Gegend von $\bar{x} = 1$ einen deutlichen „Knick“. (Die Werte sind in Fig. 1 zur ausgezogenen Kurve zusammengetragen, siehe S. 298.)

Man kann roh sagen: Ist die Oxalsäure im Überschuss ($x > 1$), so ist die Lichtempfindlichkeit unabhängig von der Oxalsäurekonzentration (in Übereinstimmung mit dem Befunde der erwähnten Autoren); für Oxalsäure im Unterschuss dagegen ($x < 1$) finden wir eine ausgesprochene Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Konzentration der Oxalsäure. Ich komme später darauf zurück.

b) Lösungen von Uranylnitrat und Uranyloxalat mit Oxalsäure.

Zur Vergleichbarkeit wird wieder mit $x = 2$ gearbeitet. Die Versuche sind unter Nr. 32 für Uranylnitrat und unter Nr. 25 und 26 für Uranyloxalat in Tabelle 8 aufgenommen. Es ergibt sich:

Innerhalb der Reproduzierbarkeitsgrenze (2%) ist die Lichtempfindlichkeit der Lösungen mit Uranylnitrat und -oxalat dieselbe wie diejenige mit Uranylsulfat, obwohl die einfachen Salze elektrolytisch ganz verschieden dissoziiert sind. Offenbar hat man in allen Lösungen denselben Komplex ($UO_2C_2O_4$), an dem das Licht angreift.

c) Lösungen von Uranylsulfat und Oxalsäure mit Zusätzen.

Die Zusätze sind:

Verdünnte Schwefelsäure $^1/_6$ mol. (Nr. 27 und 28),
„ Salzsäure $^1/_{15}$ mol. (Nr. 43),
„ Ameisensäure $^1/_{15}$ mol. (Nr. 52).

Das Konzentrationsverhältnis x ist für Nr. 28 $= 1$, für die übrigen $= 2$.

Das Ergebnis der Versuche, die in Tabelle 8 zusammengestellt sind, ist:

Die sich gegenüber der Oxalsäure im fünffachen Überschuss befindliche Schwefelsäure bewirkt ein Zurückgehen der Empfindlichkeit um 34%, zwanglos verständlich durch teilweise Verdrängung des Oxalates aus dem Komplex. Der Vergleich von Versuch Nr. 27 mit Nr. 28 (mit einem mittleren $\bar{x} = 0.9$) zeigt dieselbe früher für das System ohne Zusatz beobachtete Abhängigkeit von der Oxalsäurekonzentration im unteräquimolaren Gebiet. Sie tritt hier nur infolge der nunmehr fühlbar werdenden Konkurrenz zwischen Schwefelsäure bzw. Uranylsulfat und dem Oxalatkomplex in verstärktem Masse hervor (die Abnahme der Lichtempfindlichkeit gegenüber Versuch Nr. 27 beträgt hier 33%, gegenüber 17% in der früheren Reihe in Tabelle 7).

Für die gegenüber der Oxalsäure in äquivalenter Menge vorhandene Salzsäure ergibt sich ebenfalls eine kleine Verminderung der Lichtempfindlichkeit (12%).

Interesse verdient der Versuch mit Ameisensäurezusatz (Nr. 52), vor allem wegen dem Auftreten von Ameisensäure während der Photo-

Tabelle 8.

Vers.-Nr.	Anfangs-titer	Dauer	a			b			
			Titer-abnahme	in %	pro Stunde	Titer-abnahme	in %	pro Stunde	
—	—	—	—	—	0·082	—	—	0·062	Ur.-Sulfat
42	32·94	94	7·85	23·9	0·0835	5·92	18·0	0·0628	Ur.-Nitrat
25	33·45	69	5·61	16·8	0·0812	4·21	12·6	0·0608	Ur.-Oxalat
26	33·41	73·5	6·15	18·4	0·0837	4·70	14·1	0·0638	Ur.-Oxalat
									Zusätze:
27	33·31	142·5	7·89	23·7	0·0554	5·93	17·8	0·0418	$^1/_6$ mol. H_2SO_4 $x = 2$
28	16·57	141·5	5·12	30·9	0·0362	4·00	24·1	0·0283	$^1/_6$ mol. H_2SO_4 $x = 1$
43	33·72	92	6·62	19·6	0·0718	5·05	15·0	0·0548	$^1/_{15}$ mol. HCl
52	33·18	48	3·87	11·5	0·0807	2·90	8·7	0·0603	$^1/_{15}$ mol. $HCOOH$

lyse und der bekannten Lichtempfindlichkeit des Uranylformiats. Der Versuch zeigt, dass unter den angewendeten Bedingungen keine Verdrängung der Oxalatphotolyse stattfindet, wie namentlich auch aus dem Fehlen einer Mehrbildung von Uranosalz hervorgeht.

3. Die Uranosalzbildung.

Bei allen bisherigen Systemen war der Anteil an Uranosalz bezogen auf die zersetzte Oxalsäuremenge ein sehr kleiner (meist unter 1%). Z. B. ergab sich bei Versuch 21 bei einer Titerabnahme für Oxalsäure von 11·92 bzw. 9·13 ccm Permanganat eine Uranosalzbildung von 0·055 bzw. 0·030 ccm in Permanganat ausgedrückt. Daraus fliesst eine prozentuale Uranosalzbildung von 0·46 bzw. 0·33%. — Bei kleiner Beleuchtungsdauer konnte so jeweils überhaupt kein Uranosalz nachgewiesen werden.

Kaum wesentlich höher zeigte sich die Uranosalzbildung bei Lösungen, welche luftfrei gemacht wurden. So ergab Versuch Nr. 19 0·6% Uranosalzbildung.

Die Ausbeute an Uranosalz wird also durch den Luftgehalt der Lösung nicht wesentlich vermindert.

Dagegen zeigten die Versuche mit Schwefelsäurezusatz und diejenigen mit höherer Oxalsäurekonzentration eine grössere Uranosalzbildung. So ergab Versuch Nr. 27 3·04 bzw. 3·20%; Versuch 28 3·10 bzw. 2·90% und Versuch Nr. 38 (Oxalsäurekonzentration $^2/_{15}$ mol.) 1·8 bzw. 1·7%.

Die Lösung mit Ameisensäurezusatz zeigte **keine** Mehrbildung an U^{IV}. Dies ist interessant in Bezug auf die Frage nach der **Herkunft** der Uranosalze. Mit dem Bekanntwerden der Photolyse des Uranylformiats, welche unter Bildung des Uranosalzes vor sich geht[1], war es wahrscheinlich, dass die Uranosalzbildung der sekundär stattfindenden Photolyse der Ameisensäure zuzuschreiben sei. Der Versuch spricht nun aber in keiner Weise dafür, so dass wohl an die Bildung des Uranosalzes beim Zerfall des Komplexes zu denken ist.

4. Die Ameisensäurebildung.

Nachdem feststeht (vgl. unter 2c), dass bei Gegenwart von Oxalat das Formiat vor der Photolyse geschützt ist, wird es erklärlich, dass Seekamp und später Bruner und Kozak verhältnismässig hohe Ameisensäurebildung finden konnten. In dieser Arbeit werden sogar

[1]) Schiller, Hatt, loc. cit.

noch wesentlich höhere Anteile an Ameisensäure gefunden, nämlich dann, wenn die Oxalsäurekonzentration eine kleine ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher. Es enthält Kolonne 4: gebildete Ameisensäure in ccm $KMNO_4$; Kolonne 5: gebildete Ameisensäure in Molprozenten der zersetzten Oxalsäure.

Tabelle 9.

Versuch	x	Titerabnahme	Ameisensäure	in %	Bemerkungen
30	1	a) 5·90	2·34	40	
		b) 4·53	1·89	42	
39	2	a) 5·84	2·03	35	
		b) 4·39	1·60	36	
35	2	a) 5·99	2·20	37	
		b) 4·48	1·60	36	
41	2	a) 7·16	2·63	37	
		b) 5·47	2·10	38	
21	2	a) 11·92	4·68	39	
		b) 9·13	3·46	38	
42	2	a) 7·85	2·85	36	
		b) 5·92	2·15	36	Uranylnitrat
38	8	a) 28·50	7·60	26	
		b) 21·75	5·42	25	
43	2	a) 6·62	1·60	24	Zusatz:
		b) 5·20	1·21	24	$^1/_{15}$ mol. HCl
27	2	a) 7·89	0·49	6	$^1/_6$ mol. H_2SO_4
		b) 5·93	0·45	8	
28	1	a) 5·12	0·37	7	$^1/_6$ mol. H_2SO_4
		b) 4·00	0·25	6	

Die Tabelle 9 zeigt: Mit steigender Oxalsäurekonzentration $x = 1, 2, .. 8$) nimmt der prozentuale Anteil der Ameisensäurebildung ab, von im Mittel 41% bis 24·5%, übereinstimmend mit dem Hinweis von Bruner und Kozak. Man ist versucht, dies bei der Komplexität der Uransalze dem Zerfall eines neues Komplexes zuzuschreiben. Es weisen aber gerade die zuletzt angeführten Versuche mit Salzsäurezusatz und besonders diejenigen mit Schwefelsäurezusatz ($^1/_6$ mol.) auf einen Einfluss der Azidität der Lösung, dahingehend, dass die Ameisensäurebildung in den Hintergrund tritt bei stärker sauren Lösungen. Der Befund von Baur, sowie der von Bacon erfährt damit seine Bestätigung (vgl. S. 275).

Es sei auf den im vorigen Abschnitt bemerkbaren entgegengesetzten Einfluss der Azidität auf die Uranosalzbildung aufmerksam gemacht.

Einer Vergrösserung der Azidität entspricht eine Vermehrung der Uranosalzbildung. Es ist aber keineswegs so, dass dies Verschwinden der Ameisensäure ein äquimolares Entstehen von Uranosalz zur Folge hätte.

In diesem Zusammenhange seien die Ergebnisse der Verfolgung der Reaktion mit Hilfe der Gasanalyse angeführt.

Nur bei einem Versuch, Nr. 38, bei welchem lange belichtet wurde (331 Stunden) ergab sich eine einigermassen befriedigende Übereinstimmung mit den Resultaten der Analyse der Flüssigkeit. Alle kürzer dauernden Versuche zeigten ein starkes Zurückhängen der Kohlenoxydbildung gegenüber der errechneten, was einen zu hohen Anteil der Ameisensäurebildung hätte vortäuschen können. Der Grund liegt in der grossen Übersättigung der Gase.

Die Gasanalyse — jeweils bis etwa 10 ccm — wurde vorgenommen in einer Kombination einer Gasbürette mit Dreiweghahn als Kopf mit einer sogenannten Buntebürette, wodurch Fehler durch den toten Raum vermieden wurden; es ermöglichte dies ein Arbeiten mit wenigen Kubikzentimeter Absorptionsflüssigkeit und ein Auswaschen derselben mit wenig Wasser.

Versuch Nr. 38.

Nachdem sich gegen Schluss der Belichtung einigermassen zeitliche Linearität der Gasentwicklung ergeben hatte, zeigte sich für 18 Stunden eine Gasentwicklung von a) 12·00 bzw. b) 8·06 ccm bei 24° C. und 720 mm Druck, entsprechend einer Gasentwicklung von a) 58·1 bzw. b) 39·0 ccm in 100 Stunden bei 0° C. und 760 mm.

Die Analyse ergab:

a	b
5·02 CO	5·04 CO
3·26 CO_2	2·69 CO_2
0·18 N_2	0·26 N_2
0·04 O_2	0·07 O_2
8·50 ccm	8·06 ccm

entsprechend einem CO-Gehalt
der Gase von . . . . . . 52·10% 62·6%

Daraus folgt für 100 Stunden bei 0° und 760 mm eine Kohlenoxydentwicklung von 34·3 bzw. 24·4 ccm.

Andererseits errechnet sich aus der Titerabnahme für Oxalsäure von 0·0862 bzw. 0·0657 ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ pro Stunde und für 50 ccm Flüssigkeit bei einem Gefässinhalt von 251 bzw. 248 ccm eine Kohlenoxydentwicklung von 48·3 bzw. 36·5 ccm in 100 Stunden, wenn dabei angenommen wird, dass die Oxalsäure sich eindeutig nach dem Schema:

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO + CO_2$$

zersetzt.

Die beobachtete „Kohlenoxydentwicklung" ergibt sich also zu 71·1 bzw. 66·8% der „berechneten". Daraus fliesst mit dem Betrag der Uranosalzbildung (1·8 bzw. 1·7%) eine Ameisensäurebildung von 27·1 bzw. 32·5%, statt der beobachteten von 25·5%.

Der Frage nach der Herkunft der Ameisensäure, ob direkt beim Zerfall des Komplexes oder erst sekundär entstanden aus den Zerfalls-

produkten, die in der Literatur (vgl. S. 270) aufgetaucht war, wurden Versuche über das Verhalten von Kohlenoxyd gegen Uransalzlösungen gewidmet.

Mit Kohlenoxyd gesättigte Lösungen von Uranylsulfat ($^1/_{60}$ norm.) zeigten weder beim Belichten am Tageslicht, noch in nächster Nähe der verwendeten Halbwattlampe und ebenso wenig im Dunkeln eine Andeutung von Ameisensäurebildung. Auch ein eventuell sekundäres Produkt derselben, das Uranosalz, konnte nicht nachgewiesen werden.

Dieser Umstand zeigt ausserdem die Trägheit des Kohlenoxyds in seiner Reduktionswirkung auf Uranylsalz, trotzdem dieselbe bei einem Oxydationsreduktions-Potential von 0·42 Volt [nach Titlestad[1]] gegenüber dem der Wassergasreaktion von etwa − 0·1, affinitätsgemäss leicht eintreten sollte.

Allerdings entscheidet der Versuch nur über die Trägheit des fertig gebildeten Kohlenoxyds, nicht aber über den theoretisch immerhin denkbaren Übergang von Kohlenoxyd in Ameisensäure für das im status nascens während der Photolyse selbst erzeugte *CO*. Es zeigt zwar die Uranyloxalatphotolyse, dass ein solcher status nascens keine merkliche Uranosalzbildung zur Folge haben dürfte.

Die Trägheit des gelösten Kohlenoxyds ist aber keine durchgehende. Neben der bekannten Reduktion der einfachen Salze der Platinmetallgruppe wurde eine solche auf Merkurisalze festgestellt. Lösungen von Merkurichlorid (10 ccm gesättigter Lösung auf 100 ccm H_2O) zeigten nach der Sättigung mit Kohlenoxyd, unabhängig davon, ob Uranylsalz anwesend, ob die Lösung im Licht oder im Dunkeln gehalten wurde — also als Dunkelreaktion — nach etwa einer Stunde eine Trübung und später eine Fällung von Kalomel. Die Geschwindigkeit dieser Reduktion zeigte sich bei 50° erheblich vergrössert gegenüber 15°, trotzdem die an und für sich geringe Löslichkeit des Kohlenoxyds dadurch noch mehr herabgesetzt wird.

120 ccm Flüssigkeit ergaben nach 4·5stündigem Durchleiten von *CO*:

bei 50° 49·5 mg Hg_2Cl_2

„ 15° 11·6 „ „

bestimmt durch Titration der äquivalent entstehenden Salzsäure mit Methylorange als Indikator. Diese Eigenschaft des Kohlenoxyds beschränkt so die Beweiskraft der Versuche von Baur und Rebmann[2], welche zwecks Abdrängung der Uranyloxalatphotolyse Zusätze von Merkurichlorid verwendeten und dabei eine Mehrbildung von Kohlendioxyd gegenüber Kohlenoxyd, unter Bildung von Kalomel, beobachteten.

5. Die Photolyse von Uranyloxalatlösungen.

Um zu prüfen, ob das Bild der Photolyse in seinem Wesen ungeändert bleibt, wenn von reinem Uranyloxalat ausgegangen wird, wurden angenähert gesättigte Lösungen dieses Salzes in Wasser belichtet.

Die Photolyse nimmt einen äusserlich andern Verlauf:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 859 (1910).
[2]) Helv. Chim. Acta. 5, 221 (1922).

Wie bekannt, beginnt nach kurzer Zeit die Flüssigkeit sich zu trüben. Das ganze System wird dadurch optisch und chemisch ein anderes und es ist daher der Zusammenhang mit dem im früheren behandelten Fall von Uranylsulfat und Oxalsäure, bzw. von Uranyloxalat neben H_2SO_4, nur lose. — Den Angaben Fays entsprechend fand sich ein, hauptsächlich an der Gefässwand haftender „purpurbrauner" Niederschlag. Dieser und die Lösung wurden getrennt analysiert.

1. Analyse der Lösung:

Bei einem Anfangstiter für Oxalsäure von 14·48 ccm $KMnO_4$ ergab sich in 64·75 Stunden eine Titerabnahme von 3·17 bzw. 2·74 ccm mit einem Uranosalzgehalt von 0·29 bzw. 0·24 ccm $KMnO_4$. Die Ameisensäurebestimmung ergab einen Permanganatverbrauch von 1·26 bzw. 0·98 ccm.

2. Analyse des Niederschlages:

Nach dem Auflösen in Schwefelsäure zeigte sich ein Verbrauch von Permanganat in der Kälte von 4·20 bzw. 3·12 ccm. Die Titration in der Wärme, nach dem Versetzen mit Mangansulfat zeigte einen weiteren Verbrauch von 0·12 bzw. 0·10 ccm. Orientierende Versuche ergaben auch hier — Uranosalz im Überschuss gegenüber Oxalsäure — eine Mitoxydation, entsprechend einer Korrektion der Titerangaben zu:

Uranosalz: 4·17 bzw. 3·09 ccm,
Oxalsäure: 0·15 „ 0·13 ccm.

Der Niederschlag ist also kein reines Urano-Uranylhydroxyd, sondern enthält auch noch wenig Oxalat, in Übereinstimmung mit dem Befunde von Fay, sowie der allgemeineren Studie über die „violetten Uranhydroxyde" von Aloy und Rodier[1]), welche die Anwesenheit von Säureresten der primär vorhandenen Salze im amorphen Niederschlag konstatierten. Die Zusammenfassung der beiden Analysen ergibt für 50 ccm Lösung eine

zersetzte Oxalsäuremenge: 3·14 bzw. 2·71 ccm,
Uranosalzmenge: 1·13 „ 0·86 ccm,
Ameisensäure: 1·26 „ 0·98 ccm.

Prozentual fliesst daraus eine Uranosalzbildung von etwa 34%, eine solche für Ameisensäure von 38%. Pro Stunde ergibt sich eine zersetzte Oxalsäuremenge von 0·0485 bzw. 0·418 ccm, während dem Versuch Nr. 30, Tabelle 7, eine stündliche Titerabnahme von 0·0671 bzw. 0·516 ccm zukam, bei einer Ameisensäurebildung von 41%.

Wir finden also etwa gleichviel Ameisensäure wie in dem Versuch mit der stöchiometrischen Lösung von Uranylsulfat und Oxalsäure, dagegen weit grössere Uranosalzbildung, d. h., ein Hinzutreten der Reaktion nach der Gleichung

$$U^{VI} + C_2O_4'' = U^{IV} + 2\,CO_2.$$

Es ist verständlich, dass so kaum Gasentwicklung bemerkbar ist. Die Empfindlichkeit (Zersetzungsgeschwindigkeit) ist um 30% gesunken, was leicht auf die geänderten optischen Verhältnisse zurückgeführt werden kann.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (4) **27**, 101 (1920).

6. Photolyse von Uranylformiat (nach Hatt)[1].

Diese Versuche wurden ausgeführt, um einen Vergleich der Lichtempfindlichkeit des Formiats mit derjenigen des Oxalats zu erhalten. Die Analyse ist einfach, mit Rücksicht auf die im Abschnitt III, 3 dargelegten Verhältnisse.

Die Lösungen enthielten:

$^1/_{60}$ mol. Uranylsulfat,

$^1/_1$ mol. Ameisensäure,

$^1/_1$ mol. Schwefelsäure.

Der Versuch ergab:

Bei einer Dauer von 47·5 Stunden für 50 ccm Lösung einen Permanganatverbrauch von 3·67 bzw. 2·90 ccm. Daraus fliesst die gebildete Uranosalzmenge in $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$:

2·50 bzw. 1·97 ccm.

Als mittlere Reaktionsgeschwindigkeit folgt so

0·0527 bzw. 0·0415 ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$ pro Stunde.

Vergleicht man diese Zahlen, welche äquivalent die Menge zersetzter Ameisensäure darstellen, mit der stündlichen Titerabnahme für Oxalsäure (Mittelwert der Tabelle 6) von 0·082 bzw. 0·062 ccm Permanganat, so ergibt sich ein Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten:

0·643 bzw. 0·669.

Dass die zweite Zahl, dem kleineren Umsatz zukommend, grösser ist als die erste, dürfte der von Hatt festgestellten Selbsthemmung der Formiatphotolyse zuzuschreiben sein.

Macht man die Annahme, dass das Formiatsystem ungefähr dieselbe Strahlungsmenge absorbiert hat wie das des Oxalats, — eine Voraussetzung, wie sie bei gleicher Uranylsalzkonzentration ($^1/_{60}$ mol.) innerhalb 20% sicher zutreffen dürfte — so stellen die beiden Zahlen das Verhältnis der Lichtempfindlichkeit der beiden Systeme dar. Nun soll im letzten Abschnitt dieser Arbeit gezeigt werden, dass für die Uranyloxalatphotolyse das Einsteinsche Gesetz gilt; daraus fliesst für das Formiat eine Quantenempfindlichkeit für das Anfangsstadium der Reaktion von $0·7 \mp 0·2$. Hatt fand bereits mit Hilfe der Bodensteinschen Schätzungen eine solche von 0·4. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Unsicherheit also vollkommen. — Dabei ist unter der Quantenempfindlichkeit eins verstanden: ein absorbiertes Lichtquantum hat den Umsatz von einem Molekül Ameisensäure zur Folge.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion erweist sich überraschend hoch, hauptsächlich wenn ihre starke Abhängigkeit von Zusätzen (z. B. HCl $^1/_{100}$ mol.) beachtet wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 513 (1917).

V. Die Photolyse als Zerfall des Uranyloxalats.

Hatte schon die Diskussion der bekannten physikalischen Daten ergeben, dass in Lösungen von Uranylsalzen mit Oxalsäure der Komplex Uranyloxalat $UO_2C_2O_4$ vorherrschend vorhanden ist und wenn daher der Schluss gezogen werden musste, die Photolyse sei im wesentlichen ein Uranyloxalatzerfall, so ist diese Auffassung im Laufe dieser Arbeit durchwegs bestätigt worden, ohne dass eine einfache andere Erklärung dasselbe leisten könnte. Es sei vor allem an die hier gefundene Gleichartigkeit — auch im quantitativen Masse — der Reaktion mit Systemen aus Oxalsäure und Uranyl-Oxalat, -Sulfat oder -Nitrat erinnert[1]); ferner sei auf die entweder gar nicht oder nur in geringem Masse vorhandene Beeinflussbarkeit des Zerfalls durch Zusätze wie Salzsäure, Schwefelsäure und Ameisensäure hingewiesen. Es soll hier nicht behauptet werden, die Beeinflussung des Zerfalls eines, wenn auch stabilen Komplexes, sei grundsätzlich ausgeschlossen, wohl aber wird eine solche, da der Zerfall eine vorwiegend intramolekulare Angelegenheit ist, unwahrscheinlich sein.

Als Beeinflussung des Zerfalls wäre die Abhängigkeit der Ameisensäurebildung von der Azidität der Lösung aufzufassen, wenn diese nicht als Folgereaktion hingestellt wird, was besondere Annahmen ad hoc erfordern würde, auf die früher hingewiesen wurde (vgl. S. 293).

Alles spricht dafür, dass das Licht am Uranyloxalatkomplex und nur an diesem angreift. Es soll nun noch der Nachweis geliefert werden, dass der früher festgestellte „Knickpunkt“ (vgl. S. 288) und Kurvenverlauf der Lichtempfindlichkeit der Systeme mit Oxalsäure in unteräquimolarer Menge nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verständlich wird. Bezeichnet man wie im früheren das Verhältnis der Oxalsäurekonzentration zu derjenigen des Uranylsulfats mit x, so ist nach dem vorigen das System im wesentlichen ein solches von x Molteilen Uranyloxalat und $(1 - x)$ Molteilen Uranylsulfat, gültig so lange $x < 1$.

Es sei nun die Strahlung vorerst als monochromatisch angenommen und es komme ihr ein molarer Absorptionskoeffizient $\varkappa_0$ für das Uranyloxalat und ein solcher $\varkappa$ für das Uranylsulfat zu. Von der absorbierten Lichtmenge entfällt also der Bruchteil

$$\eta = \frac{x \cdot \varkappa_0}{x\varkappa_0 + (1 - x)\varkappa} = \frac{\varkappa_0}{\varkappa} \frac{1}{1 + x\left(\frac{\varkappa_0}{\varkappa} - 1\right)} \tag{1}$$

auf das Oxalat.

[1]) Bacon fand Übereinstimmung zwischen Nitrat und Acetat des Uranyls.

Wenn aber die Photolyse ein Uranyloxalatzerfall ist, so stellt die Grösse η nichts anderes dar, als die relative Lichtempfindlichkeit der durch x charakterisierten Systeme gegenüber dem System, wo kein Licht durch „unnütze" Systemkomponenten absorbiert wird ($x = 1$, $\eta = 1$).

Neben der Grösse x ist wesentlich bestimmend das Verhältnis der molaren Absorptionskoeffizienten von Uranyl-Oxalat und -Sulfat $\left(\frac{\varkappa_0}{\varkappa}\right)$. Diese Grösse ist in Ultravioletten bekannt durch die Untersuchung von Henri und Landau (siehe Tabelle 1) und zeigt sich für $\lambda = 0{\cdot}3186$ beispielsweise zu etwa 3. Aber auch im sichtbaren Gebiet ist dies Verhältnis grösser als eins, wie erstens schon aus der tiefern Farbe der Lösung hervorgeht und dann auch von Bruner und Kozak direkt durch den Versuch bestätigt wurde, indem sie aktinometrisch die Schirmwirkung von Uranylsulfat gegenüber derjenigen im Gemisch mit Oxalsäure massen. Man erwartet also für die Lichtempfindlichkeit für Systeme, wo $x < 1$, einen Verlauf nach Formel (I). Für $x = 1$ folgt aus der Theorie ein Knickpunkt, um für $x > 1$ konstant zu bleiben.

Die Form (I), die aus dem Bild des Komplexzerfalls folgte, kommt diesem aber nicht allein zu. Überträgt man die von O. Stern und M. Volmer[1]) entwickelten Ideen auch auf Lösungen, so folgt:

Mit einer mittleren wahrscheinlichen Lebensdauer τ des angeregten Zustandes oder Phototrops und einer mittleren wahrscheinlichen Zeit τ_s, welche zwischen zwei Zusammenstössen eines Phototrops mit dem Akzeptor — in unserem Falle mit Oxalsäure — verstreicht, ist die Quantenempfindlichkeit, d. h. der quantenmässige Ausnützungsfaktor gegeben durch

$$\eta' = \frac{\frac{\tau}{\tau_s}}{1 + \frac{\tau}{\tau_s}}. \tag{II}$$

Die Ableitung ist analog derjenigen von Stern und Volmer für die Auslöschung der Resonnanzstrahlung durch Zusätze und unterscheidet sich von derselben nur durch die Fragestellung. Macht man weiter für verdünnte Lösungen den Ansatz, dass die Grösse τ_s umgekehrt proportional der Konzentration des Akzeptors ist — also auch

[1]) Physik. Zeitschr. **20**, 183 (1919); Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 275 (1920). Zur Berechtigung der Übertragung soll hier nicht Stellung genommen werden. Vgl. dazu auch J. Eggert, Physik. Zeitschr. **25**, 19 (1924).

zu x — so folgt mit $\frac{\tau}{\tau_s} = \alpha \cdot x$

$$\eta' = \alpha \cdot \frac{1}{1 + \alpha x} . \qquad \text{(IIa)}$$

Bis auf den Faktor ist also (IIa) in gleicher Art konzentrationsabhängig wie (I). Es kommt aber natürlicherweise dem Schema „Phototrop und Akzeptor“ kein Knickpunkt zu. Die Beobachtung kann also zwischen den beiden Alternativen entscheiden. In Fig. 1 sind die beobachteten relativen Lichtempfindlichkeiten η bezogen auf das System $x = 2$ (siehe S. 288), durch die ausgezogene Kurve dar-

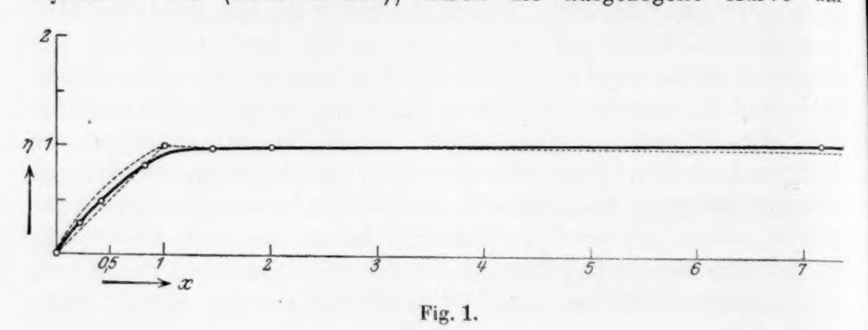


Fig. 1.

gestellt. Daneben sind gestrichelt gezeichnet die Kurven, welche aus Formel (I) für die speziellen Werte $\frac{\varkappa_0}{\varkappa} = 2$ bzw. $= 1$ folgen. Streng genommen gilt (I) nur für monochromatische Strahlung oder aber wenn $\frac{\varkappa_0}{\varkappa}$ von der Wellenlänge unabhängig ist, was in unserem Fall sicher nicht streng gültig ist. Der Kurvencharakter bleibt aber erhalten.

Die Kurve zeigt in aller Deutlichkeit einen Knickpunkt in der Gegend von $x = 1$. Derselbe ist naturgemäss nicht absolut scharf, weil der Komplex nicht völlig unzerfallen ist. Streng genommen beziehen sich die beobachteten Punkte nicht genau auf dieselbe absorbierte Lichtmenge. Eine Korrektion in diesem Sinne würde aber nur ein geringes Heraufrücken der Punkte unterhalb $x = 2$ bewirken, ohne das Bild zu verschieben.

Die beobachtete Kurve zeigt ein Verhalten, das einem Wert $\frac{\varkappa_0}{\varkappa}$ von ungefähr 1·3 entspricht. Wäre kein Komplex vorhanden und bestände das Schema „Phototrop und Akzeptor“ zu recht, so würden die Beobachtungen unterhalb $x = 1$ auf einen Wert $\alpha = 0{\cdot}3$ schliessen lassen, damit folgt für $x = 1$ nach Formel (IIa) $\eta' = 0{\cdot}23$. Tatsäch-

lich findet man aber für $x = 1$ nicht eine Quantenempfindlichkeit von 0·23, sondern dieselbe ist schon nahezu bei 1 (Einsteinsches Gesetz), wie im letzten Abschnitt dieser Arbeit gezeigt werden soll.

Daraus schliesst man:

Das Schema mit einem Phototrop, welches mit dem Akzeptor zusammentreffen muss, um zum photochemischen Erfolg zu führen, trifft in unserem Fall nicht zu.

Die beobachteten Punkte unterhalb $x = 1$ liegen nahe der Kurve $\eta = x$. Die Empfindlichkeit dieser Systeme ist also nahezu der ersten Potenz der Oxalsäurekonzentration proportional. Gerade diese Abhängigkeit hat M. Boll[1]), von äquimolaren Lösungen ausgehend, gefunden; auch wenn für das Ultraviolett eine Quantenüberempfindlichkeit besteht, so dürfte die hier gegebene Deutung immer noch zutreffen.

Zusammengefasst ist zu sagen: nur der Zerfall eines undissoziiert vorhandenen Uranyloxalatkomplexes ist im Stande, sämtliche Erscheinungen, die bei dieser Photolyse auftreten, zwanglos zu erklären.

VI. Die Energetik der Photolyse.

Der Bruttoeffekt der Photolyse besteht darin, dass die Oxalsäure verschwindet und an deren Stelle die Zerfallsprodukte derselben auftreten, nach den beiden Reaktionsschemata

$$\text{I.} \quad C_2H_2O_4 = H_2O + CO + CO_2$$

$$\text{II.} \quad C_2H_2O_4 = HCOOH + CO_2.$$

Eigentümlicherweise zeichnet sich gerade diese Photolyse von den übrigen mit Uransalzen dadurch aus, dass die Bildung der Uranostufe gemäss

$$\text{III.} \quad C_2O_4'' + U^{VI} = U_4^{IV} + 2CO_2$$

nur untergeordnet auftritt. Es ist also schematisch die Photolyse eine Katalyse der Oxalsäure. Dass tatsächlich die durch eine gegebene Uranosalzmenge zersetzbare Oxalsäuremenge begrenzt ist, nämlich im wesentlichen durch das infolge der Reaktion III doch auftretende Uranosalz — mit einer Ausfällung von Uranooxalat zur Folge — erscheint mehr zufällig und nebensächlich, obschon die Zwangsläufigkeit zugegeben werden muss.

Es soll hier die energetische Möglichkeit der Reaktionen I und II an Hand der von Nernst mit seinem Wärmesatz gegebenen Formeln kurz diskutiert werden.

[1]) Compt. rend. **156**, 1891 (1913).

1. Der Zerfall von Oxalsäure in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Aus der Gefrierpunktskurve und der Löslichkeitskurve der Oxalsäure (Bodenkörper $H_2C_2O_4 . 2H_2O$) ergibt sich der kryohydratische Punkt in nächster Nähe von 0°, nämlich bei — 0·95° ± 0·05 mit einem Gehalt von 3·4 g pro 100 g H_2O (auf anhydr. Säure berechnet). Es gestattet dies die freie Energie der folgenden Reaktion mit Hülfe der Wärmetönungen bei Zimmertemperatur zu bestimmen:

$$\text{IV.}\quad \underset{\text{fest}}{[H_2C_2O_4 . 2H_2O]} = 3\underset{\text{fest}}{[H_2O]} + \underset{\text{gasf.}}{(CO)} + \underset{\text{gasf.}}{(CO_2)}.$$

Wir benutzen die folgenden Wärmetönungen bei konstantem Druck:

$$\underset{\text{fest}}{[H_2C_2O_4]} + {}^1/_2(O_2) = \underset{\text{flüssig}}{\{H_2O\}} + 2(CO_2) + 60{\cdot}2 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{fest}}{[H_2C_2O_4]} + 2\underset{\text{flüssig}}{\{H_2O\}} = \underset{\text{fest}}{[H_2C_2O_4 . 2H_2O]} + 6{\cdot}2 \text{ Cal.}$$

$$3\underset{\text{fest}}{[H_2O]} = 3\underset{\text{flüssig}}{\{H_2O\}} - 4{\cdot}3 \text{ Cal.}$$

$$(CO) + {}^1/_2(O_2) = (CO_2) + 68{\cdot}0 \text{ Cal.}$$

Daraus folgt die Wärmetönung der Reaktion IV. zu: — 9·700 Cal. und wird für 0° als Wärmetönung W_{273} angenommen. Unter Benutzung der bekannten Werte der spezifischen Wärmen von Eis und kristallisierter Oxalsäure[1]) folgt nach dem Kirchhoffschen Satz der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung zwischen 0° und etwa — 180° angenähert[2]) in der, der Nernstschen Gleichung für heterogene Gassysteme angepassten Form:

$$\frac{dW}{dT} = -7{\cdot}0 - 2{\cdot}06 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1{\cdot}57 \cdot 10^{4} \cdot T^2.$$

Bezeichnet man mit K_p das Produkt der Partialdrucke von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, die „konventionellen chemischen Konstanten“ der beiden Gase mit C_{CO} und C_{CO_2}, so folgt:

$$W = W_0 - 7{\cdot}0 \cdot T - 1{\cdot}03 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 0{\cdot}523 \cdot 10^{-4} \cdot T^3$$

und nach Nernst:

[1]) Nernst, Koref, Lindemann, Berl. Ber. **1910**, 257; Nernst, Berl. Ber. **1910**, 273.

[2]) Wie man sich überzeugt, ist die Genauigkeit der Koeffizienten für die späteren Zahlenwerte sehr wenig bestimmend.

$$\overset{10}{\log} K_p = \frac{W_0}{4{\cdot}571\,T} + 3{\cdot}5 \overset{10}{\log} T$$

$$+ \frac{1{\cdot}03}{4{\cdot}571} \cdot 10^{-2} T - \frac{0{\cdot}262}{4{\cdot}571} \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + C_{CO} + C_{CO_2}.$$

Mit W_{273} folgt vorerst W_0:

$$\underline{-\ 8{\cdot}100 \text{ Cal.}}$$

und mit den Werten der beiden chemischen Konstanten (3·5 resp. 3·2) folgt schliesslich

$$\overset{10}{\log} K_p = -\frac{8100}{4{\cdot}571\,T} + 3{\cdot}5 \overset{10}{\log} T$$

$$+ \frac{1{\cdot}03}{4{\cdot}571} \cdot 10^{-2} \cdot T - \frac{0{\cdot}262}{4{\cdot}571} \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 6{\cdot}7.$$

Für $\overset{10}{\log} K_p$ folgt so bei $T = 273$ der Wert 8·9; bei gleichen Partialgruppen wäre so für das Gleichgewicht je ein solcher von etwa 10^4 Atm. zu erwarten. Die Reaktion ist also eine freiwillig verlaufende; das Licht braucht zum Zerfall keine Arbeit zu leisten.

Rückgehend folgt aus dem Wert der Gleichgewichtskonstanten ein Betrag der maximal leistbaren Arbeit A bei konstantem Druck für $T = 273$ in Kalorien zu:

$$\underline{A = 11{\cdot}100 \text{ Cal.}}$$

Die ist die maximal leistbare Arbeit beim Zerfall der freien Oxalsäure oder aber dieselbe beim Zerfall der Oxalsäure in ihrer gesättigten Lösung, streng genommen beim kryohydratischen Punkt, in Anbetracht der Sicherheit des Zahlenwertes unbedenklich für gesättigte Lösungen bei Zimmertemperatur anwendbar.

Zerfällt die Oxalsäure nicht in ihrer gesättigten Lösung, sondern in einer solchen beliebiger Konzentration, so lässt sich folgendes sagen: Thermodynamisch folgt der Unterschied $\Delta\mu$ zwischen den chemischen Potentialen verdünnt gelöster und gesättigt gelöster Oxalsäure (kryohydratischer Punkt) für nicht zu grosse Gefrierdepressionen:

$$\Delta\mu = \frac{\omega}{T_0} \int_{c_s}^{c_1} \left(\frac{dT}{dc}\right) \frac{dc}{c} = \frac{\omega}{T_0} \int_{T_s}^{T_1} \frac{dT}{c}.$$

T = Gefriertemperatur der Lösung,
T_s = diejenige der gesättigten Lösung,
T_1 = diejenige der herausgegriffenen Konzentration,
T_0 = Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels,

ω = molare Schmelzwärme des Lösungsmittels,
c = Konzentration[1]) der gelösten Komponente,
c_s = für den Sättigungspunkt und
c_1 = für die beliebige Konzentration.

Die Formel ist natürlich allgemein gültig, und ist unabhängig vom Dissoziationsschema der gelösten Komponente. Ebenso können die beiden Endkonzentrationen beliebige sein. $\Delta\mu$, als Unterschied der Abtrennungsarbeiten für die beiden Konzentrationen ergibt sich an Hand der bekannten Gefrierpunkte für Oxalsäure bis nahezu an den kryohydratischen Punkt[2]) für $^1/_{100}$ mol. Lösung zu

$$\underline{\Delta\mu = 2{\cdot}900 \text{ Cal.}}$$

(durch graphische Integration).

Der Zerfall der Oxalsäure in $^1/_{100}$ mol. Lösung ist also mit einer maximalen Arbeit von $11{\cdot}100 - 2{\cdot}900 = 8{\cdot}200$ Cal. verknüpft.

2. Der Zerfall von Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlendioxyd.

Es sei vorerst die Zersetzung der wasserfreien festen Oxalsäure in Kohlendioxyd und feste Ameisensäure betrachtet. Die Wärmetönungen folgender Reaktionen werden benutzt:

$$\underset{\text{flüssig}}{\{HCOOH\}} + {}^1/_2(O_2) = (CO_2) + \underset{\text{flüssig}}{\{H_2O\}} + 62{\cdot}6 \text{ Cal. (konstanter Druck).}$$

$$\underset{\text{fest}}{[H_2C_2O_4]} + {}^1/_2(O_2) = 2(CO_2) + \underset{\text{flüssig}}{\{H_2O\}} + 60{\cdot}2 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{fest}}{[HCOOH]} = \underset{\text{flüssig}}{\{HCOOH\}} - 2{\cdot}4 \text{ (Schmelzpunkt } 8{\cdot}6^0).$$

Damit folgt als Wärmetönung der Reaktion

$$\text{V.} \quad \underset{\text{fest}}{[H_2C_2O_4]} = \underset{\text{fest}}{[HCOOH]} + (CO_2) + 0{\cdot}0 \text{ Cal. (bei konstantem Druck).}$$

Mit Hilfe der spezifischen Wärmen in der Gegend von 0° ergibt sich angenähert:

$$\frac{dW}{dT} = -3{\cdot}5 - 0{\cdot}622 \cdot 10^2 \cdot T$$

und damit

$$W = W_0 - 3{\cdot}5T - 0{\cdot}311 \cdot 10^{-2} \cdot T^2.$$

Mit

$$W_{273} = 0{\cdot}0 \quad \text{folgt} \quad W_0 = +1{\cdot}200 \text{ Cal.}$$

---

[1]) Definition: Mole Komponente durch Mole Lösungsmittel.

[2]) Zusammengestellt in Landolt-Börnsteins Tabellen, 5. Aufl., II., 1444.

Bezeichnet man den Partialdruck des CO_2 mit p_{CO_2}, so folgt:

$$\overset{10}{\log} p_{CO_2} = + \frac{1200}{4{\cdot}571 \cdot T} + 1{\cdot}75 \overset{10}{\log} \cdot T + \frac{0{\cdot}311}{4{\cdot}571} \cdot 10^{-2} \cdot T + 3{\cdot}2.$$

Für

$$T = 273 \quad \text{folgt} \quad \overset{10}{\log} p_{CO_2} = 8{\cdot}6,$$

einer maximalen Arbeit entsprechend von 10·700 Cal.

Nach F. Pollitzer[1]) ist nun die Affinitätsgrösse für die Hydratisierung der Oxalsäure mit Eis wegen dem sehr kleinen Wert für $\frac{dW}{dT}$ praktisch mit der Wärmetönung identisch. Daraus folgt mit den früher benutzten Werten für die Hydratisierungswärme mit Wasser (flüssig) und für die Schmelzwärme des Wassers ein Affinitätswert von

$$6{\cdot}200 - 2{\cdot}900 = \underline{3{\cdot}300 \text{ Cal.}},$$

d. h. aber: Bei Zimmertemperatur ist der Zerfall der hydratisierten Oxalsäure in reines Wasser, reine Ameisensäure und CO_2 mit einer maximal gewinnbaren Arbeit von

$$10{\cdot}700 - 3{\cdot}300 = \underline{7{\cdot}400 \text{ Cal.}}$$

verbunden.

Ist nicht nur die Oxalsäure, sondern auch die Ameisensäure in verdünnter Lösung vorhanden, so wird der Wert 7·400 Cal. erhöht, weil der Unterschied der chemischen Potentiale zwischen gesättigter (für Ameisensäure die reine Phase) und verdünnter Lösung für Ameisensäure grösser ist, als für Oxalsäure. Genauere Zahlenangaben sind unmöglich (beispielsweise fehlen die Dampfdrucke von Ameisensäure über wässeriger Lösung und weiter sind diese wegen der hohen Assoziation des Ameisensäuredampfes[2]) nicht direkt verwendbar). Es folgt:

Auch der Zerfall von Oxalsäure in wässeriger Lösung in Ameisensäure und Kohlendioxyd ist ein freiwilliger. — Die beiden berechneten Werte für den Zerfall der Oxalsäure nach den beiden Reaktionsschemata ergeben in ihrer Differenz (11·100 — 7·400) = 3·700 Cal. die maximale Arbeit, die dem Zerfall reiner Ameisensäure in reines Wasser und gasförmiges Kohlenoxyd zukommt. Es ist also affinitätsgemäss ein Zerfall zu erwarten. In verdünnter Lösung wird aber gerade die umgekehrte Reaktion — Ameisensäurebildung aus Kohlenoxyd — eintreten. Ist die Lösung durch Zusatz stärker sauer gemacht, so wird das Gleichgewicht im Sinne des Zerfalls verschoben.

---

[1]) Berechnung chem. Affinitäten (1912), S. 142.

[2]) Vgl. dazu F. Weigert in Abegg, Handb. d. anorg. Chemie III, 2., S. 128.

Dieses Verhalten erinnert an die früher (vgl. S. 291) gefundene Antibasie zwischen Azidität und Ameisensäurebildung.

Es ist klar, dass den gerechneten Zahlenwerten, trotz möglichster Berücksichtigung des Ganges der spezifischen Wärmen immer noch erhebliche Unsicherheit anhaftet, die in der allgemeinen vereinfachenden Behandlung nach Nernst begründet liegt.

Zusammenfassend kann man sagen: Beide Bruttoreaktionen als Zerfall der Oxalsäure in verdünnter Lösung sind derart, dass in den Produkten keine Arbeit durch das Licht erscheint. So verstanden, sind die Reaktionen „katalytische".

VII. Messung der Quantenempfindlichkeit.

Als Lichtquelle diente dieselbe 1500 Watt-Metallfadenlampe wie bei den früheren Versuchen. Das Schema der Versuchsanordnung ist

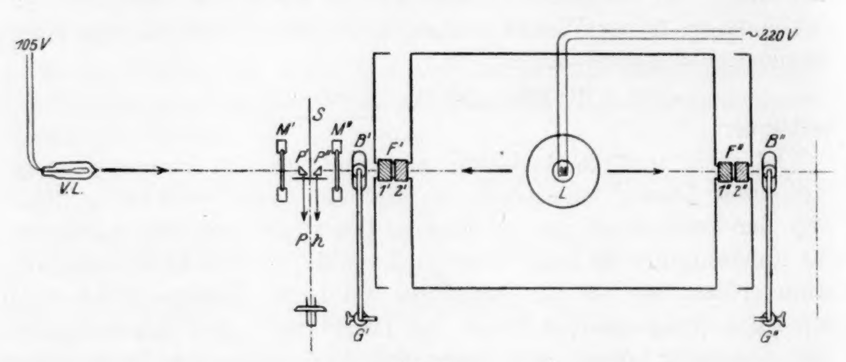


Fig. 2.

in Fig. 2 wiedergegeben. Die symmetrisch auftretenden Teile derselben sind durch die Indizes ' und " an den Ziffern unterschieden.

Das Licht verlässt, von L kommend, das Gehäuse durch die Blende 1, passiert zwei hintereinanderliegende Farbfilter F (plangeschliffene Tröge von je 4 cm Tiefe) sowie Blende 2 und tritt in das Belichtungsgefäss B. Als solche dienten die, bei den früheren Versuchsreihen verwendeten Gefässe, nach oben durch eine Kapillare verschlossen gegen das Quecksilber der Gasbürette G.

Hinter dem Gefäss B folgt die Apparatur zur Lichtmessung, welche nachher beschrieben wird, und zwar zur Messung des eintretenden Lichts, nach dem Füllen der Gefässe mit Wasser, und des austretenden Lichts nach dem Füllen mit der verwendeten Lösung.

Lichtfilter: Der Absorption der Uransalze entsprechend sollte ein Filter gewählt werden, das gegen das Blaue und Blaugrüne hin absorbiert, um das violette Gebiet frei zu lassen. Hingegen musste, um bei der verwendeten Art der Lichtmessung noch befriedigend genaue Resultate zu erhalten, auch das äussere Violett vom Filter absorbiert werden. Für die erste Funktion erwies sich passend Kristallviolett, für die zweite Rhodamin. Kristallviolett zeigte erst eine beträchtliche Unbeständigkeit im Licht, und zwar hauptsächlich bedingt durch das Alkali des Glases. Durch Hinzufügen eines Puffergemisches (Natriumacetatessigsäure) einer Acidität von etwa $0.5 - 10^{-5}$ entsprechend, konnte innerhalb der Messfehlergrenze für die jeweils in Betracht kommenden Zeiten (die Filter wurden alle 48 Stunden erneuert) keine Veränderung mehr wahrgenommen werden.

Es werden zwei Filterlösungen hintereinander gestellt:

Lösung I:

0·10 g Chininsulfat,
0·15 g Rhodamin *B* (Merck),
100 ccm H_2SO_4 verdünnnt

in 1000 ccm Wasser.

Lösung II:

0·0333 g Kristallviolett in 1000 ccm Lösung von
$^1/_{10}$ norm. *Na*-Acetat und $^1/_{40}$ norm. Essigsäure.

Zur Vermeidung der Verdunstung sind die Gefässe oben abgeschlossen. Diese Kombination besitzt im blauvioletten Gebiet bei $\lambda = 0{\cdot}42\,\mu$ ihren optischen Schwerpunkt. Sie lässt aber im roten Gebiet Strahlung durch, etwa 100mal so viel als im violetten. Nachdem erwiesen wurde, dass das rote Licht keinen Anteil an der Photolyse hat — es wird auch nicht von der Lösung absorbiert — und da bei der hier verwendeten spektrophotometrischen Messung das rote Gebiet nicht mitbestimmt wird, ist es hier ohne Belang.

Lichtmessung. Das Prinzip ist folgendes: Es ist durch die Messungen K. Ångströms[1]) die spektrale Verteilung und absolute Grösse der Strahlung der Hefnerlampe in 1 m Entfernung als bekannt vorausgesetzt. Mit Hilfe des Spektrophotometers nach König-Martens[2]) wird die zu messende Strahlung mit derjenigen der Hefnerlampe verglichen.

Da das Spektrophotometer (*Ph*) in einer von der gewöhnlichen Art[3]) etwas abweichenden benutzt wurde, sei hier das Messverfahren eingehender beschrieben.

Der direkte Vergleich zwischen zu messender Strahlungsintensität und derjenigen der Hefnerlampe ist infolge der geringen Intensität der letzteren im blauvioletten Teil unmöglich. Es musste eine Vergleichslichtquelle (V. L.) von grösserer Lichtstärke zwischengeschaltet werden. — Ferner war bei der Messung mit Licht von fadenförmigen Glühkörpern erst eine Homogenisierung der Strahlung nötig. Diese wurde erreicht durch Milchglasscheiben (*M*). Gewöhnliches feinmattiertes Milchglas erwies sich als zu stark lichtschwächend; dagegen zeigte sich eine benetzte Milchglasscheibe weit durchlässiger.

---

1) Physik. Zeitschr. **5**, 456 (1904); Phys. Rev. **17**, 302 (1903).
2) Martens und Grünbaum, Ann. d. Physik **12**, 984 (1903).
3) Vgl. E. Köttgen, Wied. Ann. **53**, 793 (1894).

Um konstante Benetzung zu garantieren wurde die Scheibe mit der Mattseite nach innen als Stirnwand eines schmalen Glastroges verwendet. Der ganze Trog — 1·5 mm Tiefe — war in ein Stativ einschiebbar und oben durch eine Kappe verschlossen.

Der Spektrophotometer wurde zur Messung verwendet unter Benutzung beider Vorschaltprismen. Dies erlaubte ein symmetrisches Messen und war der Durchführung der Belichtungsversuche angepasst.

Bevor die zu vergleichenden Strahlungen auf den Objektivspalt treffen, haben sie also beiderseits erst die Milchglasscheibe und dann das Vorschaltprisma (P) zu passieren. Um gegenseitige Beeinflussung zwischen den Helligkeiten zu beiden Seiten des Apparates zu vermeiden, war zwischen die Vorschaltprismen ein dem Aufriss des Photometers genau folgender geschwärzter Metallschirm (S) eingespannt.

Nun ist es bekannt, dass der Winkel, der gleicher Helligkeit der eintretenden Strahlung entspricht, nicht bei 45° liegt (die Veränderung des Lichtes mit Hilfe des Okularnikols geht bekanntlich mit $\mathrm{tg}^2\alpha$ bzw. $\frac{1}{\mathrm{tg}^2\alpha}$, wen α den abgelesenen Winkel bezeichnet). Der Gleichheitswinkel, dessen Abweichung von 45° auf der ungleichen Reflexion von Strahlung verschiedener Polarisationsrichtung an den optischen Teilen des Apparates herrührt, ist grundsätzlich eine Funktion der Wellenlänge. Es zeigte zich nun aber, dass für den gebrauchten Messbereich der Gang mit der Wellenlänge innerhalb der Beobachtungsfehler fiel, so dass mit einem durchgehenden Gleichheitswinkel von 39° 13′, entsprechend einer Asymmetrie in Bezug auf die Lichtschwächung durch die Apparatur von 0·666, gerechnet werden konnte. Er wurde bestimmt durch Vertauschung zweier Lichtquellen unter Beibehaltung der Abstände und enthält demzufolge eventuelle Ungleichheiten der Vorschaltprismen; diese sind aber in den nachfolgenden Messungen wieder enthalten.

Als Vergleichslampe wurde eine Kohlenfadenlampe, die, nicht ganz voll belastet, kontrolliert mit einem Voltmeter an der Gleichstromleitung bei 105 Volt brannte, verwendet. Die Eichung erfolgte in einem Gebiet, wo die Hefnerlampe genügende Helligkeit aufwies und zwar bei $\lambda = 0{\cdot}5664$ und $0{\cdot}5050\,\mu$. Die Helligkeit der Vergleichslichtquelle im blauvioletten Teil wurde durch Extrapolation unter Annahme schwarzer bzw. „grauer" Strahlung (Kohlefaden) ermittelt. Mit den so berechneten Intensitäten wurden schliesslich die interessierenden hinter dem Belichtungsgefäss bestimmt.

Ganz abgesehen von der Nichtpunktförmigkeit von Hefnerlicht und Vergleichslicht, ist durch die Einführung der Milchglasscheibe das Intensitätsgesetz des umgekehrten Abstandsquadrates nicht mehr erfüllt. Es käme nämlich bei Weglassung der Scheibe der Abstand einer punktförmigen Lichtquelle vom Spalt in Betracht; bei vollkommener Homogenisierung durch die Mattscheibe wäre dagegen der Abstand bis zur Scheibe bestimmend. Keiner dieser Grenzfälle trifft genau zu.

Es wurde nun eine kleine Metallfadenlampe, deren Glühkörper mit 0·4—0·5 cm Ausdehnung für die in Betracht kommenden Distanzen als punktförmig angenommen werden kann, in verschiedenen Abständen bei gleicher Helligkeit (Voltmeterkontrolle) mit einer konstanten Lichtquelle verglichen. Wäre hier das ideale Abstandsgesetz erfüllt, so sollten die Produkte bzw. Quotienten von gemessenen Abständen (von der Milchglasscheibe) und zugehörigen Tangentswerten der abgelesenen Winkel einen konstanten Wert aufweisen. Dies war nicht der Fall; es zeigten die Produkte einen deutlichen Gang mit dem Abstand. Hingegen konnte dieser durch Hinzufügen eines fiktiven konstanten Abstandes von $1{\cdot}8 \pm 0{\cdot}3$ cm zum Verschwinden gebracht werden, die folgende Tabelle 10 zeigt. Es sind aufgeführt:

1. d: Abstand in cm von der Milchglasscheibe.
2. Die Logarithmen der Produkte $\text{tg}\, \alpha \cdot d$, wobei α der abgelesene Winkel.
3. $d_{\text{korr.}}$ = gemessener Abstand d in cm + 1·8 cm.
4. Die Logarithmen der Produkte $\text{tg}\, \alpha \cdot d_{\text{korr.}}$

Tabelle 10.

d	$\log \text{tg}\, \alpha \cdot d$	$d_{\text{korr.}}$	$\log \text{tg}\, \alpha \cdot d_{\text{korr.}}$
26·2	1·5971	28·0	1·6261
31·9	1·6001	33·7	1·6239
36·1	1·6071	37·9	1·6282
42·1	1·6070	43·9	1·6252
52·7	1·6111	54·5	1·6257
54·2	1·6090	56·0	1·6232
60·0	1·6120	61·8	1·6248
85·1	1·6171	86·9	1·6262

Die nicht völlig homogenisierte Milchglasscheibe ist also durch eine fiktive Vergleichsfläche, die um 1·8 cm hinter ihr liegt, zu ersetzen. Von Belang ist dies nur für die Festlegung mit Hilfe der Hefnerlampe.

Nunmehr wurden die empirischen Kurven von Abstand und Lichtstärke für Hefnerlampe und Vergleichslicht aufgenommen. Infolge ihrer Nichtpunktförmigkeit ist die Helligkeitszunahme, wenn man von grösserem Abstand zu kleinerem fortschreitet, eine geringere als dem Gesetz des umgekehrten Abstandsquadrates entspricht; oder anders ausgedrückt, es scheint so, als ob in grösserer Nähe die Abstände zu klein gemessen wären. In der folgenden Tabelle werden die Faktoren f angeführt, mit welchen die gemessenen Abstände zu multiplizieren sind, um das ideale Abstandsgesetz zu erfüllen. Ein Abstand kann willkürlich mit dem Faktor $f = 1{\cdot}00$ versehen werden; für die Hefnerlampe wurde dieser herausgegriffen für 100 cm Abstand von der fiktiven Vergleichsfläche (also mit einem Abstand von 98·2 cm von der Milchglasscheibe); für die Vergleichslichtquelle wurde der Faktor $f = 1{\cdot}00$ dem Abstand 100 cm von der Mattscheibe beigelegt. Die Resultate für beide Lichtquellen sind, nach ihrem graphischen Ausgleich, in Tabelle 11 zusammengefasst. Diese enthält die oben definierten Abstände und in der 2. und 3. Kolonne die Korrektionsfaktoren f.

Tabelle 11.

Abstand	f (Hefnerlampe)	f (Vergleichslampe)
30	1·082	—
40	1·042	1·283
50	1·022	1·152
60	1·013	1·089
70	1·008	1·058
80	1·004	1·034
90	1·002	1·016
100	(1·000)	(1·000)
110	—	0·987
120	—	0·976

Die Vergleichslampe folgt scheinbar noch weniger dem Idealgesetz als die Hefnerlampe; die bei ihr benutzte Marke für den Abstand ist aber nicht mit dem optischen Schwerpunkt zusammenfallend.

Als Eichpunkte für die Vergleichslichtquelle wurden verwendet $\lambda = 0{\cdot}5664$ und $0{\cdot}5050\ \mu$. Den Messungen Ångströms wurde graphisch entnommen eine Intensität der Strahlung der Hefnerkerze für 100 cm Abstand.

$$26{\cdot}4 \cdot 10^{-8} \text{ bzw. } 8{\cdot}56 \cdot 10^{-8} \text{ Grammkal./sec./qcm}$$

(dabei ist λ in μ ausgedrückt).

Diese beiden Werte wurden für die Eichung als exakt bestimmt angenommen. — Dem Problem der Lichtquantenmessung ist es anpasst, statt der gewöhnlichen spektralen Intensität J_λ in Grammkal. eine hier als „Quantenintensität" Q_λ bezeichnete Grösse einzuführen, identisch mit der pro Zeit- und Flächeneinheit auffallenden Anzahl Lichtquanten $(h\nu)$ für den Bereich 1 μ der betreffenden Wellenlänge.

Das Energieelement pro Zeit- und Flächeneinheit: $J_\lambda \cdot d\lambda$ ist dann ausdrückbar in anderen Einheiten durch $Q_\lambda \cdot d\lambda$. Mit Benützung der Planckschen Konstanten

$$h = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec. und } 1 \text{ Grammkal.} = 4{\cdot}19 \cdot 10^{7} \text{ erg}$$

ergibt sich, wenn die Wellenlänge in μ ausgedrückt wird, allgemein die Beziehung:

$$Q_\lambda = 0{\cdot}2132 \cdot 10^{20} \cdot \lambda \cdot J_\lambda$$

(die Dimension von Q_λ ist $\text{sec.}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Die Wiensche Formel, als Spezialfall der Planckschen für die graue Strahlung folgt so zu:

$$Q = A \cdot \lambda^{-4} \cdot e^{-\frac{C}{\lambda}},$$

wobei A und C zwei Konstanten darstellen.

Die Eichung lieferte nun, bezogen auf 100 cm Abstand, die relativen Intensitäten $\frac{Q}{Q_0}$ von Vergleichslampe zu Hefnerlampe, und mit den festgelegten Werten Q_0 nach Ångström die Einzelwerte Q.

λ	J_0 (Hefnerlampe)	Q_0 (Hefnerlampe)	$\frac{Q}{Q_0}$	Q (Vergleichslampe
0·5664	$26{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}188 \cdot 10^{12}$	13·68	$43{\cdot}60 \cdot 10^{12}$
0·5050	$8{\cdot}56 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}9217 \cdot 10^{12}$	14·98	$13{\cdot}81 \cdot 10^{12}$

Damit folgt die Wiensche Gleichung:

$$Q_\lambda = 2{\cdot}512 \cdot 10^{18} \cdot \lambda^{-4} e^{-\frac{7{\cdot}497}{\lambda}}.$$

Die daraus berechneten, für die verwendeten Wellenlängen entspringenden Q_λ sind zusammengestellt in Tabelle 12.

Tabelle 12.

Skalenteil	λ in μ	Q_λ
14·5	0·4072	0·96
15·0	0·4104	1·08
16·0	0·4167	1·34
17·0	0·4229	1·64
18·0	0·4295	2·02
19·0	0·4365	2·51
20·0	0·4440	3·13
21·0	0·4521	3·94
22·0	0·4609	5·01
23·0	0·4707	6·46
24·0	0·4814	8·42
25·0	0·4927	10·96

Die Sicherheit der Zahlen liegt innerhalb 10%; sie ist bedingt durch die photometrische Messgenauigkeit und die Extrapolation.

Nun konnte schliesslich die Quantenintensität der ein- bzw. austretenden Strahlung gegen die Vergleichslampe ermittelt werden.

Der hauptsächliche Nachteil der hier verwendeten Methode gegenüber den sonst gebräuchlichen durch Messung der Gesamtstrahlung z. B. mit der Thermosäule, besteht in ihrer Eigenschaft als Intensitätsvergleich. Es muss also eine gewisse Garantie vorhanden sein, dass die Intensität auf der ganzen Lichtebene dieselbe ist, bzw. dass deren Änderung gemessen werden kann. Durch eine genügend grosse Entfernung der Blende von der Lichtquelle lässt sich eine Konstanz mit dem Ort auf der Lichtebene erreichen (sie ergab sich hier innerhalb 5% als genügend). Andererseits besitzt diese Methode den Vorteil, dass nur der wirksame Teil des Spektrums ausgemessen zu werden braucht und eventuell unwirksame Strahlung, wie wir sie haben, nicht zu berücksichtigen ist. Der weitere Vorteil, dass hier durch Integration die Summe aller Quanten, ohne Einführung eines „optischen Schwerpunktes", angebbar ist, dürfte allerdings bei genügend „monochromatischen" Filtern praktisch belanglos sein. — Die Resultate der Messung sind in Tabelle 13 zusammengestellt; rechte und linke Seite der Apparatur sind durch I und II unterschieden.

Es sind aufgeführt:

1. Wellenlänge in μ.

2. und 3. Die relativen Intensitäten $\frac{\overline{Q}}{Q}$ von ein- bzw. austretender Strahlung, als Mittelwerte zweier Durchmessungen — mit einer mittleren Übereinstimmung von 5% — bezogen auf die Vergleichslampe.

4. und 5. Die Quantenintensitäten $\overline{Q}_\lambda$ von ein- bzw. austretender Strahlung.

6. Das Verhältnis von austretender zu eintretender Strahlung.

Tabelle 13.

λ	$\frac{\overline{Q}}{Q}$ eintretend	$\frac{\overline{Q}}{Q}$ austretend	$\overline{Q}_\lambda \cdot 10^{-12}$ eintretend	$\overline{Q}_\lambda \cdot 10^{-12}$ austretend	%
			I.		
0·4072	52	—	50	—	—
0·4104	60·3	1·7	65·0	1·8	3
0·4167	60·9	4·2	81·3	5·6	7
0·4229	51·4	10·2	84·2	16.7	20
0·4295	39·9	13·3	79·5	26·9	33
0·4365	32·0	13·1	80·3	32·9	41
0·4440	21·6	12·3	67·7	38·6	57
0·4521	8·2	5·3	32·3	20·9	65
0·4609	2·5	1·7	12·5	8·5	68
0·4707	0·7	0·5	4·5	3·2	71
			II.		
0·4072	39	—	37·5	—	—
0·4104	45·5	1·0	49·0	1·1	2
0·4167	46·1	2·9	61·6	3·9	6
0·4229	48·6	7·1	63·2	11·6	18
0·4295	30·2	9·3	61·0	18·8	31
0·4365	24·6	9·0	61·7	22·9	36
0·4440	16·5	8·5	51·7	26·6	51
0·4521	6·0	3·8	23·6	15·0	64
0·4609	1·9	1·2	9·5	6·0	63
0·4707	0·6	0·4	5·5	3·7	67

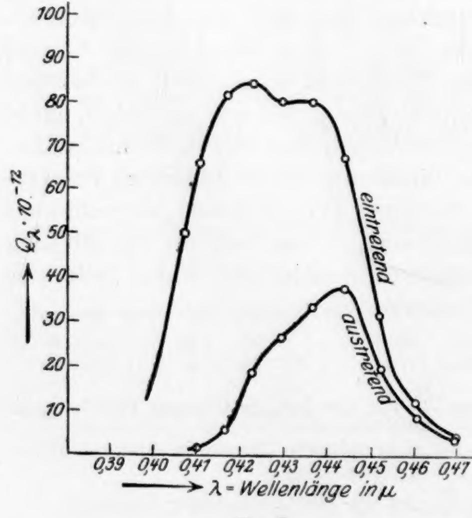


Fig. 3.

Die letzte Kolonne zeigt, dass die Absorption im violetten Teil eine vollständige ist, um im blauen gegen das Blaugrüne wachsend unvollständiger zu werden. Die Werte von ein- und austretender Quantenintensität $\overline{Q}_\lambda$ sind für I in Fig. 3 zusammengetragen. (Für II ergibt sich ein vollkommen analoges Bild.)

Pro Zeit- und Flächeneinheit folgt die gesamte auffallende bzw. austretende Lichtquantenzahl ihrer Definition gemäss durch die Integration:

$$[Q] = \int_v^b Q_\lambda \cdot d\lambda \quad (\lambda \text{ in } \mu)$$

v und b sollen violetten Anfang und blaues Ende des Spektralgebietes bedeuten. Es sind die eintretenden Intensitäten gegen das violette Ende hin nicht mehr angeführt, weil sie wegen der Unempfindlichkeit des Auges nicht mehr hinreichend genau gemessen werden konnten. Der angegebene Verlauf in Fig. 3 ist aber durch Versuche mit einem Filter von Rhodamin in doppelter Konzentration — mit stärkerer Absorption im Violetten — sicher gestellt. Durch graphische Integration findet man pro Sekunde und pro qcm die Zahl der Lichtquanten zu:

	I	II
Eintretend	$3{\cdot}60 \cdot 10^{12}$	$2{\cdot}70 \cdot 10^{12}$
Austretend	$1{\cdot}00 \cdot 10^{12}$	$0{\cdot}75 \cdot 10^{12}$
Absorbiert	$(2{\cdot}60 \pm 0{\cdot}05) \cdot 10^{12}$	$(1{\cdot}95 \pm 0{\cdot}05) \cdot 10^{12}$

Die Bestrahlungsflächen am Orte der Lichtmessung ergaben sich durch 33·2 bzw. 33·6 qcm. Daraus folgt die Zahl der absorbierten Lichtquanten pro Stunde:

$$3{\cdot}11 \cdot 10^{17} \text{ bzw. } 2{\cdot}36 \cdot 10^{17}$$

mit einer Genauigkeit von 10 %, ausgehend von den Zahlen der spektralen Intensitäten für die Vergleichslampe.

Rechnet man mit dem Einsteinschen Gesetz, nach welchem der Absorption von einem Lichtquantum ein Verschwinden von einem Molekül Oxalsäure aus der Lösung entspricht, so folgt daraus die „theoretische“ Abnahme der Oxalsäure pro Stunde, ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$, bei Verwendung der Loschmidtschen Zahl $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ zu:

$$1{\cdot}03 \cdot 10^{-2} \text{ bzw. } 0{\cdot}778 \cdot 10^{-2} \text{ ccm.}$$

Der chemische Umsatz. Trotzdem die Lösungen sehr lange belichtet wurden (14 Tage), so ist der Umsatz prozentisch ein sehr geringer. Um so mehr musste berücksichtigt werden, dass in der Dunkelkammer noch eine gewisse diffuse Beleuchtung vorhanden war, deren Wirkung für sich bestimmt werden musste.

Während 235 Stunden wurden zwei Gefässe gleicher Art mit Uranylsulfatoxalsäurelösung im Raum aufgestellt. Zu gleicher Zeit sollte die Wirkung der roten und gelben

Strahlung auf das System verfolgt werden. Zu dem Zweck wurde eine Lösung hinter zwei Filterlösungen belichtet, die saures Chininsulfat bzw. 5 % Kaliumbichromat enthielten; diese Kombination lässt rote und gelbe Strahlung merklich ungeschwächt. Es ergab sich für die im Raum aufgestellten Lösungen eine Titerabnahme — als Mittelwert von 4 Titrationen — von

0·082 bzw. 0·092 ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ in 235 Stunden,

mit dem Mittel 0·087 ± 0·010, entsprechend einer Abnahme von 0·037 ccm pro 100 Stunden als Wirkung des diffusen Lichtes.

Zu gleicher Zeit (235 Stunden), war die Titerabnahme für die Lösung hinter Bichromat: 0·10 ± 0·01. Daraus folgt aber: die rote und gelbe Strahlung wirkt nicht photolytisch auf das System ein; die Tatsache, dass das verwendete Filter für die Bestimmung der Quantenempfindlichkeit noch rote Strahlung durchlässt, ist also belanglos.

Die Titrationen von 4 Hauptversuchen — zwei Paaren von Simultanversuchen — finden sich in Tabelle 14 zusammengestellt.

Mit 1. und 2. sind die Parallelversuche auseinandergehalten. Die Angaben beziehen sich auf 50 ccm Lösung. Es ist unter der „korrigierten Titerabnahme pro 100 Stunden" verstanden die Differenz zwischen der beobachteten Titerabnahme für diese Zeit und der Wirkung der diffusen Beleuchtung für dieselbe (0·037 ccm). Unter „theoretisch" befinden sich die Abnahmen für 50 ccm berechnet aus der Zahl der absorbierten Quanten für 100 Stunden. Mit den Flüssigkeitsvolumina von 251 bzw. 248 folgen diese nach S. 311 zu: 0·205 bzw. 0·157 ccm. Die letzte Kolonne enthält schliesslich: „Beobachteter" Umsatz durch „theoretischer" Umsatz, die Grösse, welche als Quantenempfindlichkeit bezeichnet wird.

Tabelle 14.

Anfangstiter	Dauer	Titerabnahme	in 100 Stunden	in 100 Std. korr.	Abnahme „theoret."	Quantenempfindl.
33·44	331	1. 0·82	0·248	0·211	0·205	1·029
		2. 0·70	0·212	0·175	0·157	1·115
33·19	330	1. 0·82	0·249	0·212	0·205	1·034
		2. 0·69	0·209	0·172	0·157	1.096
					Mittel:	1·07

Als Mittelwerte von 4 Titrationen sind die korrigierten chemischen Umsätze innerhalb 2 % genau. — Beachtet man die Fehlergrenze der gesamten optischen Messung, welche sich in ihrer Totalität bis zu 20 % bewegen dürfte, so konstatiert man mit dem Mittelwert der Quantenempfindlichkeit von 1·07 eine vollkommene Bestätigung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes.

Es tritt also die Photolyse des Uranyloxalates neben die wenigen in flüssiger Phase untersuchten Fälle, die eine Bestätigung der Ein-

steinschen Theorie zur Folge hatten, also neben die von W. Noddak[1]) und H. Grüss[2]) untersuchte Lichtreaktion des Chlors auf Trichlorbrommethan, und des Sauerstoffs auf denselben Akzeptor[2]).

Der Zerfall des Uranyloxalates im sichtbaren Licht zeigt also die einfachsten Gesetzmässigkeiten, welche von einem photochemischen Prozess erwartet werden können:

Reaktion nullter Ordnung[3]); weitgehende Unabhängigkeit von Zusätzen, sofern letztere nicht den Oxalatkomplex zerstören; Temperaturkoeffizient praktisch gleich 1 (Bacon; Bruner und Kozak); auf ein absorbiertes Lichtquantum wird ein Molekül Oxalsäure zersetzt (Einsteinsches Gesetz).

Zusammenfassung.

1. Die Photolyse der Systeme von Uransalzen mit Oxalsäure ist ein Lichtzerfall des undissoziierten Uranyloxalats $[UO_2C_2O_4]$ bzw. des Ions $[UO_2(C_2O_4)_2]''$.

2. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist, sofern die Oxalsäure in überäquimolarer Menge gegenüber dem Uransalz vorhanden ist, unabhängig von der Oxalsäurekonzentration und zeitlich konstant. Für unteräquimolare Mengen von Oxalsäure ergibt sich eine Lichtempfindlichkeit, welche ungefähr der Konzentration der Oxalsäure proportional geht (Knickpunkt bei äquimolarem Gemisch).

3. Die relativ grosse Beständigkeit des Komplexes erklärt:

a) Die quantitative Gleichheit der Zersetzungsgeschwindigkeit für Systeme von Uranylsulfat, -nitrat und -oxalat mit Oxalsäure.

b) Die Unabhängigkeit der Photolyse von Zusätzen — nämlich O_2, HCl, H_2SO_4, H_2CO_2 — sofern diese nicht den Komplex zerstören.

4. Die Acidität der Lösung ist bestimmend für das Ausmass der Ameisensäurebildung (Antibasie) und der Bildung von Uranosalz (Symbasie).

5. Der Bruttovorgang, die Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung, ist ein affinitätsgemäss freiwilliger.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 359 (1921).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 144 (1923).

[3]) Die hier gefundene Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Konzentration der Oxalsäure, wenn diese in unteräquimolarer Menge vorhanden ist, hat ihre Erklärung durch das optische Verhalten der Lösung gefunden, ohne dass die Photolyse chemisch in ihrer Art geändert wird.

6. Auf ein absorbiertes Lichtquantum wird ein Molekül Oxalsäure zersetzt, gemäss dem Einsteinschen Gesetz.

7. Für die Uranylformiatzersetzung in schwefelsaurer Lösung gilt für das Anfangsstadium eine Quantenempfindlichkeit von 0·7 ± 0·2, d. h. es werden auf ein absorbiertes Quantum etwa 0·7 Moleküle Uranosalz gebildet, bzw. ebensoviel Moleküle Ameisensäure umgesetzt.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule von Zürich ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Baur möchte ich hier für sein stets förderndes Interesse an meiner Arbeit danken.

Der Chemismus der Photolyse von Uranyloxalat.

Von

Emil Baur.

(Eingegangen am 6. 5. 24.)

In der vorangehenden Arbeit von P. Büchi wird festgestellt, dass bei der Photolyse des Uranyloxalates die lichtempfindliche Molekülgattung der Komplex $[UO_2 . C_2O_4]$ ist, etwa einschliesslich des Komplexions $[UO_2(C_2O_4)_2]''$, und dass zur Zersetzung von 1 Molekül Oxalsäure 1 Quantum in Absorption verbraucht wird. Diese Befunde sind geeignet, über den Chemismus der Photolyse bestimmtere Aussagen zu gestatten.

Ich hatte diese Photolyse in 1917 als hälftige Oxydation und hälftige Reduktion der Oxalsäure beschrieben[1]) nach der Formel:

$$U^{VI}\begin{cases}\oplus\oplus + C_2O_4'' = 2\,CO_2 \\ \ominus\ominus + C_2O_4'' + 4\,H^{\cdot} = 2\,CO + 2\,H_2O\end{cases}$$

Dieser Vorgang ist einquantig, wie man aus seiner gekürzten Formulierung, die der jetzt geschaffenen Sachlage angemessener ist, sofort ersieht:

$$U^{VI}\begin{cases}\oplus + COO' = CO_2 \\ \qquad\;\; | \\ \ominus + COO' + 2\,H^{\cdot} = CO + H_2O\end{cases} \tag{1}$$

Wenn wir die Zerlegung in Anoden- und Kathodenprozess unterdrücken und das Symbol des Sensibilators (U^{VI}) weglassen, erhalten wir die photochemische Umsatzgleichung:

$$H_2C_2O_4 + 1\,h\nu = H_2O + CO + CO_2.$$

Ich ging dann später (1919) von dieser Formulierung ab und

1) E. Baur, Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Ges. Zürich **62**, 201 (1917).

schlug eine zweiquantige vor, mit Glyoxalsäure als Zwischenprodukt. Die neue Fassung[1]) lautete:

$$U^{VI}\begin{cases}\oplus\oplus + COHCOOH = CO + CO_2 + 2H^{\cdot} \\ \ominus\ominus + COOHCOOH + 2H^{\cdot} = COHCOOH + H_2O\end{cases} \quad (2)$$

Der Chemismus von (2) ist ein ganz anderer als von (1), ausserdem werden nach (2) zur Zersetzung von 1 Molekül Oxalsäure 2 Quanten in Bewegung gesetzt:

$$H_2C_2O_4 + 2h\nu = H_2O + CO + CO_2.$$

Es waren Analogiegründe, die der Formulierung (2) das Übergewicht zu verschaffen schienen. Es hatte sich nämlich inzwischen die Überzeugung befestigt, dass eine enge Verwandtschaft zwischen den photolytischen und elektrolytischen Vorgängen besteht. Namentlich die Elektrolyse und Photolyse der Essigsäure[2]) zeigt den Gleichlauf beider Prozesse in sehr eindringlicher Weise. Nun standen wir aber vor der Tatsache, dass einerseits Kohlenoxyd als kathodisches Erzeugnis bei der Elektrolyse der Oxalsäure ausbleibt — es entsteht vielmehr Glyoxalsäure (und Glykolsäure) —, und anderseits wusste man, dass bei der photolytischen und elektrolytischen Oxydation der Glyoxalsäure $CO + CO_2$ erzeugt wird. Es lag also nahe, die Formulierung (2) vor (1) zu bevorzugen.

Man unternahm es in der Folge, eine Schlussfolgerung zu prüfen, die mit der Formulierung (2) verknüpft ist. Es sollte möglich sein, durch Zusatz geeigneter anodischer Depolarisatoren die Glyoxalsäure vom Anodenprozess abzudrängen und somit im Verlaufe der Photolyse zur Anreicherung zu bringen. Anstrengungen nach dieser Richtung sind jedoch erfolglos geblieben[3]). Musste dies die Geltung der Formel (2) schon erschüttern, so lehrt nun die Untersuchung von Büchi, dass dieselbe wirklich zu verlassen ist. Nachdem nachgewiesen ist, dass die Photolyse einquantig ist, so kann sie nur nach Gleichung (1) verlaufen, welche besagt, dass das Oxalsäureion unmittelbar in $CO + CO_2$ aufgeteilt wird.

Von der Photolyse des Uranylformiates wissen wir, dass sie gegen Zusätze mannigfaltiger Art äusserst empfindlich ist[4]). Verliefe die Oxalatphotolyse nach (2), so müsste man erwarten, dass sie ganz ähnlichen Hemmungen unterworfen wäre. Tatsächlich aber hat sie eine

---

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 104 (1919).
[2]) E. Baur und Rebmann, Helv. Chim. Acta **5**, 221 (1922).
[3]) Ebenda.
[4]) E. Hatt, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 513 (1917).

viel grössere äussere Unabhängigkeit und innere Geschlossenheit. Offenbar passt dieser Charakter viel besser zur Formulierung (1). Auch ihre Abartung in Richtung auf Ameisensäurebildung fügt sich gut ein. Büchi stellt fest, dass durch Abnahme der Azitität der Lösung die Ameisensäurebildung bevorzugt wird. Nun wird ja wirklich weniger Wasserstoffion benötigt, wenn Formiation entsteht; wie die Formulierung:

$$U^{VI}\left\{\begin{array}{l} \oplus + COO' \qquad\quad = CO_2 \\ \qquad\;\; | \\ \ominus + COO' + H^{\cdot} = HCO_2' \end{array}\right. \tag{3}$$

unmittelbar zeigt. Ist die Lösung neutral, liegt also reines Uranyloxalat ($UO_2 \,.\, C_2O_4$) vor, so wird der Kathodenprozess von (3) ebenfalls in den Hintergrund gedrängt werden müssen. An seine Stelle tritt die Reduktion des sechswertigen Urans, wie der Versuch lehrt.

Anschliessend sei eine Bemerkung verstattet über die Quantenempfindlichkeit der Photolyse des Uranylformiates. Man findet darüber in der Arbeit von Hatt[1]), die im wesentlichen anderen Zwecken gewidmet war, eine beiläufige Angabe. Unter Annahme vollständiger Absorption des einfallenden wirksamen Lichtes konnte geschätzt werden, dass für 1 Quantum 0·4 Moleküle Ameisensäure umgesetzt würden. Da in diesem Fall die Geschwindigkeit nicht gleichbleibend ist, sondern bei fortschreitendem Umsatz beschleunigt absinkt, so ist der Wert für die Anfangsgeschwindigkeit schon aus diesem Grund zu klein. Büchi findet bei Messung des ein- und austretenden Lichtes 0·7 Moleküle auf das Quantum. Auch dieser Wert dürfte für die Anfangsgeschwindigkeit eher zu erhöhen sein. Es ist also wahrscheinlich, dass die Formiatphotolyse ebenfalls einquantig verläuft. Dann muss sie formuliert werden, wie folgt:

$$U^{VI}\left\{\begin{array}{l} \oplus + HCO_2' = CO_2 + H \\ \ominus + H^{\cdot} \quad\;\; = H \end{array}\right. \tag{4}$$

Die beiden Wasserstoffatome verschwinden allerdings praktisch vollständig, indem sie in einer Folgereaktion sechswertiges Uran reduzieren. Interessant ist der Anodenvorgang von (4), die Entladung des Formiations zu Kohlendioxyd und Wasserstoff. Erich Müller[2]) hat bei der Elektrolyse der Formiate nach diesem Entladungsvorgange gesucht, ihn aber nicht finden können; offenbar weil der wohl einatomig auftretende Wasserstoff zu rasch depolarisiert. Die Photolyse scheint

---

[1]) Ebenda.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 264 (1923).

diesen Vorgang aber zu verwirklichen; dies lehrt eben ihre Einquantigkeit.

Erhebungen über die Quantenempfindlichkeit lassen sich also zu Aussagen über den Chemismus einer Photolyse verwerten. In diesem Zusammenhang möchte ich noch der gegenwertigen Sachlage bezüglich des Chemismus der Assimilation der Kohlensäure ein Wort widmen. Nimmt man, wie ich 1919 versuchte[1]), um zum Formaldehyd zu gelangen, den Weg über die Oxalsäure, Glyoxalsäure und Glykolsäure, so kommt man zu einem Aufwand von 6 Quanten für die Assimilation von 1 Molekül Kohlensäure. Beschreitet man aber den Weg über die Perameisensäure ($HCO\,.\,O_2H$), wie R. Willstätter[2]) vorschlug, so reicht man mit 2 Quanten aus. Man muss dann nämlich noch die Monoperkohlensäure (H_2CO_4) als anodisches Zwischenprodukt hinzunehmen und erhält folgendes Schema:

$$E\begin{cases}\oplus\oplus + H_2CO_3 + H_2O = HO\,.\,CO\,.\,O_2H + 2\,H^{\cdot} \\ \ominus\ominus + H_2CO_4 + 2\,H^{\cdot} = HCO\,.\,O_2H + H_2O = COH_2 + O_2 + H_2O.\end{cases}$$

oder: $H_2CO_3 + 2\,h\nu = COH_2 + O_2.$

(E bedeutet den Empfänger der Strahlung, den optischen Sensibilator).

Inzwischen ist nun bei der Assimilationstätigkeit grüner Algen von O. Warburg und Negelein[3]) und nahezu gleichzeitig von R. Wurmser[4]) die Quantenempfindlichkeit gemessen worden. In der ersteren Arbeit wird gefunden: im Rot 4·4 Quanten, im Blau 5·1 Quanten auf 1 Molekül CO_2. In der letzteren Arbeit wird, wie man aus den Originaldaten leicht ausrechnet, gefunden: im Rot ungefähr 3 Quanten, im Grün im Mittel sogar noch etwas unter 3 Quanten auf 1 Molekül CO_2. Die Messungsergebnisse stehen also etwa in der Mitte zwischen dem sechsquantigen und dem zweiquantigen Prozess. Der zweiquantige Prozess kann sonach nicht abgelehnt werden; eher könnte man den sechsquantigen für widerlegt halten. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass in der Natur beide Reaktionsbahnen nebeneinander beschritten werden.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 106 (1919).

2) Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin. Springer 1918. S. 415.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 191—218 (1923).

4) Compt. rend. **177**, 644 (1923).

Zürich, Physik.-chem. Laborat. der Eidgen.-Techn. Hochschule.

Mai 1924.

Bücherschau.

Das Mikroskop und seine Anwendung von A. Köhler. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von E. Abderhalden, Abt. II. Physikalische Methoden, Heft 2. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1923. G. Z. 7.5.

Das Heft bildet einen Teil des grossgedachten Sammelwerkes über biologische Arbeitsmethoden, und wie man wohl behaupten darf, einen inhaltlich keineswegs unwichtigen. Wenn auch der Biologe wohl nur selten in die Lage kommt, aktiv an dem Bau eines Mikroskops für seine Zwecke mitzuarbeiten, so ist der Grundgedanke doch wohl richtig: seriöse Wissenschaft ist erst dann möglich, wenn der Forscher sein Handwerkszeug versteht.

Der Verfasser hat seine Aufgabe gelöst. Weit entfernt davon, ein „populäres" Buch zu schreiben, hat er doch niemals den Rahmen überschritten, der — was mathematische Kenntnisse betrifft — seinem Leserkreise zugemutet werden darf. Über die geometrischen Beziehungen des Strahlengangs, die Lichtstärke und die optischen Fehler der Systeme kommt er zur Konstruktion der bekannten Modelle und ihrer Anwendung. Aus der knappen, aber präzisen Ausdrucksweise spricht der Mann der Praxis, der an die Aufgaben auf dem kürzesten Wege herantritt. — Das Buch verdient Beachtung auch weit über die Kreise heraus, für die es in erster Linie bestimmt ist; in seiner Gründlichkeit dürfte es so leicht nicht übertroffen werden. *K. Bennewitz.*

Das Korrespondenzprinzip von Dr. Eberhard Buchwald. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1923. G. Z. 5.50 geh.

Mit besonderem Interesse verfolgt der Wissenschaftler die Neuerscheinungen der Sammlung Vieweg. Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, den sich an den Namen „Bohr" anknüpfenden Ideenkreis in einer knappen, aber möglichst vollständigen Weise darzustellen. Natürlich wird allerhand vorausgesetzt, wie denn überhaupt die Behandlungsweise weniger einer Belehrung als einer Studie gleichkommt. Gelegentlich sind eigene Gedanken eingestreut. Die mathematische Berechnungsart ist die übliche, die hier häufig ausführlicher gebracht wird, als es in ähnlichen Werken der Fall ist. Man liest — auch wenn einem der Inhalt bereits bekannt ist — dies Heft mit grossem Interesse, da es manch neuen Gesichtspunkt bringt. Aus seinem Inhalt seien genannt: Relativistische Keplerellipse, Zeemaneffekt, Starkeffekt, Feinstruktur u. a. — Eine Kleinigkeit: weshalb wird das Bohrsche Atommodell neuerdings als Rotator bezeichnet? Sommerfeld verstand bisher etwas anderes darunter, ebenso wie der allgemeine Sprachgebrauch; die Erde rotiert um ihre Achse, nicht um die Sonne. — Dies nebenbei.

K. Bennewitz.

Das Leitvermögen der Lösungen von P. Walden. I. Teil. 383 Seiten mit 25 Figuren. (Handbuch der allgemeinen Chemie, herausg. von Wilhelm Ostwald und Carl Drucker, Band IV). Preis M. 17.— (geb. M. 21.—).

Dieses Buch bildet den ersten Teil einer gross angelegten Monographie über die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen und nichtwässerigen Lösungen, die lebhaft zu begrüssen ist! Denn mehr als 30 Jahre sind vergangen, seit Wilhelm Ostwald dieses Gebiet in seinem damaligen Umfange im „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" ausführlich behandelt hat. Während das klassische Büchlein von Kohlrausch und Holborn seinen Hauptwert in der genauen Beschreibung und kritischen Erörterung der Messverfahren und in der übersichtlichen Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse besitzt, stellt sich Walden eine vielseitigere Aufgabe. In dem vorliegenden ersten Teile werden zunächst die wissenschaftlichen Grundlagen des Leitvermögens der Lösungen und seiner Messung besprochen und den besonderen Eigenschaften des Wassers als Lösungs- und Ionisierungsmittel ein eigener Abschnitt gewidmet. Ausführlich werden sodann die Einflüsse physikalischer Faktoren auf das Leitvermögen, namentlich die der Temperatur, des Druckes und der inneren Reibung behandelt. Ein weiterer, „Ionenchemie" überschriebener Abschnitt beschäftigt sich mit den verschiedenen Arten der Ionen und ihren Eigenschaften und besonders eingehend mit der Frage der Hydratation oder allgemeiner Solvatation der Ionen. Einen grossen Raum nimmt das Kapitel über die Überführungszahlen ein; hier sind auch die Messungsergebnisse ausführlich wiedergegeben, während das Zahlenmaterial der Leitvermögensmessungen für den zweiten Teil des Werkes vorbehalten ist. Den Abschluss des vorliegenden Bandes bilden Abschnitte über die Wanderung der Ionen und ihre Geschwindigkeit.

Die Art der Darstellung wird auch dem, der in diesem Gebiete zu Hause ist, reiche Belehrung, Anregung und Genuss verschaffen. Die einzelnen Kapitel beginnen meist mit einem Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Beobachtungen und ihrer Erklärungen, um dann mehr systematisch die Tatsachen und ihre gesetzlichen Zusammenhänge an Hand der höchst sorgfältig gesammelten und gesichteten Forschungsergebnisse zu beschreiben. Dabei trägt der Verfasser dem Handbuchcharakter des Werkes durch grosse Objektivität Rechnung. Dies ist um so mehr zu würdigen, als sein eigener Name mit so vielen Grund- und Einzelfragen durch erfolgreiche Arbeiten aufs innigste verknüpft ist. Namentlich das grosse Gebiet der nichtwässerigen Lösungen verdankt dem Autor eine Fülle von experimenteller und gedanklicher Arbeit, und so wird man besonders gern auch in diesem Zusammenhange die Darstellung des bisher erreichten studieren, um gleichzeitig auf viele Lücken hingewiesen zu werden, die hier noch der Erforschung harren.

Die beiden folgenden Teile, die inzwischen erschienen sind, enthalten die Zahlenwerte des Leitvermögens, die theoretischen Folgerungen und praktischen Anwendungen; sie werden demnächst noch mit einigen Worten besprochen werden. Das ganze Werk bildet den vierten Band des in Einzeldarstellungen zerlegten Handbuches der allgemeinen Chemie. Hoffen wir, dass trotz der Ungunst der Zeiten weitere Monographien von ähnlich hochwertigem Inhalt nicht zu lange auf sich warten lassen! *Fr. Auerbach.*
